

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN GÉNIE ÉLECTRIQUE

PAR
CHRISTIAN CAMILO HENAO DIAZ

MODÉLISATION MULTI-PHYSIQUE ET ÉLECTRIQUE D'UN ÉLECTROLYSEUR
ALCALIN

DECEMBRE 2011

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Résumé

L'optimisation de la simulation, du contrôle et de la performance de la production d'hydrogène par les électrolyseurs alcalins dans les systèmes d'énergie renouvelable (SER), est un point fondamental. Les critères les plus importants à optimiser dans ce domaine sont : le rendement de l'électrolyseur et la qualité de l'hydrogène produit.

Dans ce projet de recherche, l'étude des phénomènes physiques et des paramètres d'opération des électrolyseurs alcalins est réalisée, notamment l'analyse des paramètres internes et externes dans le but de proposer un modèle multi-physique de caractérisation qui tient compte de la dynamique des électrolyseurs. Ce modèle de caractérisation est couplé au modèle électrique également développé dans ce projet de recherche.

La seconde tâche consiste au développement d'un système intégré de simulation des électrolyseurs alcalins. Cet outil de simulation intégrera les deux modèles multi-physique et électrique, développés afin de proposer un outil qui servira à la proposition de systèmes de commande optimale et d'optimisation pour la production d'hydrogène. Une validation expérimentale incluant l'électrolyseur de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH) est effectuée.

A Dios todo poderoso y a mi madre.

Remerciements

Cette maîtrise est terminée, cependant elle n'aurait jamais eu lieu et ne se serait jamais déroulée sans la présence de nombreuses personnes qui ont fait de cette expérience une des plus enrichissantes de ma vie.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Dr. Kodjo AGBOSSOU, professeur à l'UQTR et directeur de ce travail de recherche, pour ses conseils, son soutien et mon intégration, au sein de son groupe de recherche scientifique à l'IRH.

Je remercie également Dr. Yves DUBÉ, professeur à l'UQTR et co-directeur de ce travail de recherche pour son temps dédié et ses orientations scientifiques toujours utiles et précises.

Je n'oublie pas Dr. Loïc BOULON qui m'a orienté durant les premières sessions de cette maîtrise. Je lui souhaite de réussir dans sa nouvelle carrière de professeur à l'UQTR.

Je tiens à remercier énormément Dr. M'hamed HAMMOUDI, pour ses conseils, les discussions et son aide dans le plan de travail ainsi que dans la vie quotidienne. Merci beaucoup. Je lui souhaite de réussir dans sa nouvelle vie au Canada.

Bien sûr, je n'oublie pas Dr. Alben CARDENAS et sa famille pour sa collaboration, ses conseils, sa disponibilité et le très chaleureux accueil qu'ils m'ont donné dès mon arrivée au Québec. Merci infiniment.

Mes remerciements s'adressent également à mes amis à l'IRH pour leur aide et incroyable ambiance de travail : David, Johan, Barthelemy, Karim, Khalid, Marie-Ève et Lucie.

À Trois-Rivières, il fait bon vivre, notamment grâce aux rencontres qui créent des liens de fortes amitiés. Charlotte, Emir, Miguel, Rizwanna, Jackie, Katherine, Laura, Elsa, Abdoulaye, Sandra, Juan, Manal, Gabrielle, Ximena, et tous les autres, je me rappellerai toujours des moments vécus ensemble, merci pour tout.

Enfin, je remercie ma mère pour son soutien inconditionnel lors de cette expérience au Canada. Tu es ma meilleure amie, mon professeur, ma guide, ma confidente, mon père et ma mère. Merci.

Table des matières

| | |
|--|----|
| Résumé | ii |
| Table des matières | v |
| Liste des tableaux..... | x |
| Liste des figures | xi |
| Liste des symboles | xv |
| Chapitre 1 - Introduction..... | 1 |
| 1.1 Problématique | 3 |
| 1.2 Objectifs | 4 |
| 1.2.1 Objectif Général | 4 |
| 1.2.2 Objectifs Spécifiques..... | 4 |
| 1.3 Méthodologie | 5 |
| 1.4 Organisation du Mémoire | 6 |
| Chapitre 2 - État de l'art sur la production d'hydrogène et modélisation des électrolyseurs alcalins..... | 7 |
| 2.1 Banc d'essai de l'Institut de recherche sur l'hydrogène | 8 |
| 2.2 Électrolyseurs alcalins : ensemble de cellules alcalines | 12 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2.2.1 | Modèles de caractérisation des électrolyseurs..... | 14 |
| 2.2.2 | Modèles électriques des électrolyseurs..... | 17 |
| 2.2.3 | Modèles de l'électrolyseur du banc d'essai de l'IRH..... | 19 |

Chapitre 3 - Étude et modélisation des phénomènes multi-physiques dans une

| | |
|--|----|
| cellule alcaline..... | 21 |
| 3.1 Réaction chimique de l'électrolyse de l'eau : Système REDOX..... | 21 |
| 3.2 Thermodynamique de la réaction..... | 21 |
| 3.2.1 Enthalpie et entropie..... | 23 |
| 3.2.1 Énergie de Gibbs : pression atmosphérique. | 26 |
| 3.3 Énergie chimique d'une réaction | 27 |
| 3.3.1 Généralités..... | 27 |
| 3.3.2 Approximation de la tension théorique | 29 |
| 3.4 Électrolyte | 32 |
| 3.4.1 Concentration..... | 33 |
| 3.4.2 Masse volumique de l'électrolyte..... | 33 |
| 3.4.3 Conductivité du KOH..... | 37 |
| 3.4.4 Résistance de l'électrolyte | 42 |
| 3.4.5 Impact des bulles dans l'électrolyte..... | 42 |
| 3.5 Membrane | 44 |
| 3.5.1 Généralités..... | 44 |

| | | |
|---|--|----|
| 3.5.2 | Conductivité électrique..... | 46 |
| 3.6 | Électrodes..... | 46 |
| 3.6.1 | Conductivité électrique..... | 46 |
| 3.6.2 | Surtension d'activation : approximation de Tafel | 48 |
| 3.6.3 | Effet de bullage au sein de la paroi..... | 51 |
| 3.7 | Rendement : tension HHV et thermo-neutral..... | 53 |
| 3.7.1 | Généralités | 53 |
| 3.7.2 | Classement de pertes électriques | 54 |
| 3.8 | Production d'hydrogène | 54 |
| Chapitre 4 - Validation du modèle multi-physique | | 57 |
| 4.1 | Entrées physiques du modèle..... | 57 |
| 4.2 | Sorties du modèle..... | 58 |
| 4.3 | Modèle moyen..... | 59 |
| 4.4 | Validation du modèle | 59 |
| Chapitre 5 - Modèle électrique d'un électrolyseur alcalin et interaction avec les systèmes électriques. | | 64 |
| 5.1 | Analogie électrique des phénomènes physiques | 64 |
| 5.1.1 | La tension comme entrée et le courant comme réaction du système | 65 |
| 5.1.2 | Représentation électrique de phénomènes..... | 67 |

| | | |
|--|---|----|
| 5.1.3 | Diode zener..... | 69 |
| 5.1.4 | Diode activation..... | 74 |
| 5.1.5 | Résistance linéaire | 76 |
| 5.1.6 | Résistance non-linéaires | 77 |
| 5.2 | Convertisseur de puissance utilisé | 78 |
| 5.3 | Module de couplage électrique et multi-physique | 80 |
| 5.3.1 | Système d'intégration | 80 |
| 5.3.2 | Transitoire électrique | 81 |
| Chapitre 6 - Simulations à l'aide du module de simulation des électrolyseurs | | |
| | alcalins | 85 |
| 6.1 | Simulations à court-terme : influence de paramètres d'opération dans la réponse électrique au démarrage de l'électrolyseur | 85 |
| 6.1.1 | Variation de la tension d'entrée | 85 |
| 6.1.2 | Impact de la température | 87 |
| 6.1.3 | Impact de la pression | 89 |
| 6.1.4 | Impact de la concentration..... | 90 |
| 6.2 | Simulations à long-terme : la réponse de l'électrolyseur dans un système énergétique | 92 |
| 6.2.1 | Mise en situation de l'électrolyseur dans les systèmes autonomes..... | 93 |

| | |
|--|-----|
| 6.2.2 Topologie du système énergétique autonome étudié..... | 94 |
| 6.2.3 Analyse de la réponse électrique de l'électrolyseur | 100 |
| 6.2.4 Analyse de la production d'hydrogène | 106 |
| Chapitre 7 - Conclusions | 111 |
| Bibliographie | 114 |
| Annexe A : Représentation sous forme d'une fonction de transfert de la puissance absorbée par un électrolyseur..... | 119 |
| A.1 Définition de la fonction de transfert en fonction de la température..... | 119 |
| A.2 Définition de paramètres de la fonction de transfert en fonction de la température..... | 122 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 2-1 Spécifications du banc d'essai de l'IRH [3] | 9 |
| Tableau 2-2 Paramètres du modèle de l'électrolyseur de l'IRH [7] | 19 |
| Tableau 2-3 Paramètres dépendant de la température [24]..... | 20 |
| Tableau 3-1 Valeurs thermodynamiques pour les conditions standards..... | 24 |
| Tableau 3-2 Relation entre la masse volumique du KOH et la température | 34 |
| Tableau 3-3 Masse volumique du KOH à différentes concentrations | 35 |
| Tableau 3-4 Comparaison de la masse volumique du KOH calculée avec certaines références. | 36 |
| Tableau 3-5 Molarité du KOH à 30 w.t.% en fonction de la température..... | 37 |
| Tableau 3-6 σ_{KOH} en fonction de la température pour 30 w.t.% | 38 |
| Tableau 3-7 σ_{KOH} en fonction de la température pour 35 w.t.% | 39 |
| Tableau 3-8 σ_{KOH} en fonction de la température pour 25 w.t.% | 39 |
| Tableau 3-9 Évolution de la conductivité électrique relative f en fonction du coefficient ϵ | 44 |
| Tableau 3-10 Différentes membranes utilisées dans les cellules alcalines. | 45 |
| Tableau 3-11 Propriétés des plusieurs cathodes | 50 |
| Tableau 6-1 Paramètres de la corrélation entre la vitesse du vent et la puissance produite par l'éolienne. | 97 |
| Tableau A-1 Données sur la puissance de l'électrolyseur | 122 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1-1 Total d'énergie primaire fournie au monde [1]..... | 1 |
| Figure 2-1 Différentes techniques de production de H_2 [3,4]..... | 7 |
| Figure 2-2 Système d'énergie renouvelable de l'IRH [7] | 8 |
| Figure 2-3 Diagramme décrivant les cycles de fonctionnement de la PAC et de l'électrolyseur [7]..... | 11 |
| Figure 2-4 La cellule alcaline [9]..... | 13 |
| Figure 2-5 La configuration des cellules alcalines. (a) Configuration mono- polaire et (b) Configuration bipolaire. | 13 |
| Figure 2-6 Courbe de polarisation à différentes températures [15]..... | 14 |
| Figure 2-7 Exemple d'une cellule alcaline branchée à une source de tension [12]. | 17 |
| Figure 2-8 Analogie classique électrique d'une cellule alcaline [18]. | 18 |
| Figure 3-1 Thermodynamique de l'électrolyse de l'eau [9] | 22 |
| Figure 3-2 Tension Réversible dans la plage de température 0-100 °C..... | 30 |
| Figure 3-3 Tension réversible à plusieurs températures d'opération..... | 31 |
| Figure 3-7 Comparaison entre l'évolution thermique de la conductivité du KOH | 40 |
| Figure 3-8 Comparaison entre l'évolution en concentration de la conductivité du KOH à plusieurs températures | 41 |
| Figure 3-9 La σ_{KOH} en fonction de la concentration et de la température..... | 41 |
| Figure 3-10 Évolution spatiale des bulles d'hydrogène et d'oxygène..... | 42 |
| Figure 3-11 Évolution de la conductivité relative de l'électrolyte [30]..... | 43 |
| Figure 3-12 Conductivité électrique des différents métaux utilisés comme électrodes..... | 48 |
| Figure 4-1 Simulation comparée avec les points expérimentaux pour $T=23.7^\circ C$ | 61 |
| Figure 4-2 Simulation comparée avec les points expérimentaux pour $T=35^\circ C$ | 61 |

| | |
|---|----|
| Figure 4-3 Simulation comparée avec les points expérimentaux pour $T=40^{\circ}\text{C}$ | 62 |
| Figure 4-4 Simulation comparée avec les points expérimentaux pour $T=45^{\circ}\text{C}$ | 62 |
| Figure 4-5 Simulation comparée avec les points expérimentaux pour $T=53.5^{\circ}\text{C}$ | 63 |
| Figure 5-1 Système des énergies renouvelables avec la production d'hydrogène | 66 |
| Figure 5-2 Intégration de l'électrolyseur à un système énergétique réel | 66 |
| Figure 5-3 Représentation des groupes de tensions formant la tension de l'électrolyseur à 30°C | 68 |
| Figure 5-6 Courbes caractéristiques d'une diode [52] | 69 |
| Figure 5-7 TIN à différentes températures d'opération. | 71 |
| Figure 5-9 TIN selon différentes concentrations d'opération ($\text{wt}\%=15, 30$ et 45%) | 73 |
| Figure 5-10 Variation de $V_{diode-a}$ à différentes températures..... | 75 |
| Figure 5-11 Variation de $V_{diode-c}$ à différentes températures..... | 76 |
| Figure 5-12 Variation de R_{Ω} (a) pour différentes températures et (b) pour différentes concentrations. | 77 |
| Figure 5-14 Représentation électrique de l'électrolyseur alcalin. | 78 |
| Figure 5-15 Électronique de puissance proposée pour le couplage électrique..... | 79 |
| Figure 5-16 Couplage entre le modèle multi-physique et électrique..... | 81 |
| Figure 6-1 Tension de l'électrolyseur, Température 50°C , pression 1 bar et concentration 30 w.t%...... | 86 |
| Figure 6-4 Courbe de polarisation. Electrolyseur à plusieurs températures, pression 1 bar et concentration 30 w.t%. | 88 |
| Figure 6-5 Évolution temporelle du courant. Electrolyseur à plusieurs températures, pression 1 bar et concentration 30 w.t%. | 88 |
| Figure 6-6 Efficacité du système. Electrolyseur à plusieurs températures, pression 1 bar et concentration 30 w.t%. | 89 |
| Figure 6-7 Courbe de polarisation à différentes pressions. | 90 |
| Figure 6-8 Réponse en courant. Simulation à différentes pressions, température 80°C et concentration 30 w.t%...... | 90 |

| | |
|---|-----|
| Figure 6-9 Courbe de polarisation. Simulation à plusieurs concentrations. | 91 |
| Figure 6-10 Puissance absorbée. Simulation à plusieurs concentrations..... | 91 |
| Figure 6-11 Évolution temporelle du courant. Simulation à plusieurs concentrations. | 92 |
| Figure 6-12 Topologie de micro-réseau utilisée pour cette étude | 95 |
| Figure 6-13 Données expérimentales de la puissance produite par l'éolienne en fonction de la vitesse du vent, ainsi qu'une corrélation proposée..... | 96 |
| Figure 6-14 Profil horaire annuel du vent extrait du logiciel HOMER pour une île indonésienne..... | 100 |
| Figure 6-15 Puissance produite par l'éolienne, par la génératrice diesel et celle demandée par la charge. | 101 |
| Figure 6-16 Puissance disponible dans le micro-réseau | 101 |
| Figure 6-18 Réponse de courant de l'électrolyseur. Simulations à plusieurs températures | 103 |
| Figure 6-19 Efficacité HHV de l'électrolyseur. Simulations à plusieurs températures pour l'électrolyseur de l'IRH..... | 103 |
| Figure 6-21 Puissance absorbée par l'électrolyseur à 30°C et par le ballast. | 105 |
| Figure 6-22 Puissance absorbée par l'électrolyseur à 50°C et par le ballast. | 105 |
| Figure 6-23 Puissance absorbée par l'électrolyseur à 80°C et par le ballast. | 106 |
| Figure 6-24 Profil annuel de vitesse du vent utilisé..... | 107 |
| Figure 6-25 Profil annuelle de puissance produite par l'éolienne, par la génératrice diesel et celle demandée par la charge. | 107 |
| Figure 6-26 Profil annuelle de puissance disponible dans le micro-réseau..... | 108 |
| Figure 6-27 Profil annuelle de puissance absorbée par l'électrolyseur et par le ballast. Electrolyseur à 50°C. | 108 |
| Figure 6-28 Production annuelle d'hydrogène à différentes températures constantes de fonctionnement. | 109 |
| Figure 6-29 Comparaison mensuelle énergétique. Electrolyseur à 50°C, | 109 |
| Figure 6-30 Portion énergétique absorbée mensuellement par l'électrolyseur à 50°C..... | 110 |

| | |
|--|-----|
| Figure 6-31 Hydrogène produit mensuellement. Électrolyseur à 50°C..... | 110 |
| Figure A-1 Puissance d'opération de l'électrolyseur en fonction du temps pour différentes températures | 120 |
| Figure A-2 Puissance d'opération de l'électrolyseur en fonction de la tension aux bornes de l'électrolyseur. | 120 |
| Figure A-3 Représentation schéma bloc de la fonction de transfert de puissance | 121 |
| Figure A-4 Corrélation décrivant l'évolution de K_{max} en fonction de la température..... | 123 |
| Figure A-5 Corrélation décrivant l'évolution de τ en fonction de la température..... | 123 |

Liste des symboles

| | <i>Description</i> | <i>Unité</i> |
|---------------|--|------------------------------|
| α | Rapport cyclique de commutation | Pas d'unité |
| α | Coefficient de transfert d'une électrode | Pas d'unité |
| C_p | Pouvoir calorifique | $\text{JK}^{-1}/\text{mole}$ |
| ΔH | Changement de l'enthalpie | J/mole |
| ΔG | Changement de l'énergie libre de Gibbs | J/mole |
| ΔS | Changement de l'entropie | $\text{JK}^{-1}/\text{mole}$ |
| E_{anode} | Tension de référence de l'anode | V |
| $E_{cathode}$ | Tension de référence de la cathode | V |
| E_{rev} | Tension réversible d'une cellule alcaline | V |
| E_{th} | Tension théorique d'une cellule alcaline | V |
| ε | Taux de vide dû au bullage au sein d'une solution | Pas d'unité |
| f | Le rapport entre la conductivité sans et avec l'effet de bullage | Pas d'unité |
| F | Constante de Faraday | C/mole |
| σ | Conductivité électrique | S/m |
| i | Courant de l'électrolyseur | A |
| i_{bus} | Courant du bus à courant continu | A |
| J | Densité de courant | A/m^2 |
| J_o | Densité de courant d'échange | A/m^2 |
| J_{eff} | Densité de courant effective | A/m^2 |

| | | |
|--------------|--|------------------------|
| M | Masse molaire | gr/mole |
| m | Concentration molaire | mole |
| n | Nombre d'électrons transférés | Pas d'unité |
| n_{cell} | Nombre de cellules alcalines | Pas d'unité |
| \dot{n} | Débit de production de gaz | Mole/s |
| n_{in} | Efficacité thermo-neutrale | Pas d'unité |
| n_{HHV} | Efficacité HHV | Pas d'unité |
| θ | Taux de recouvrement d'une électrode | Pas d'unité |
| P | Pression d'opération | bar |
| P_e | Puissance électrique | W |
| p | Pression partielle | ATM |
| ρ | Masse volumique | Kg/m ³ |
| R | Constante universelle d'un gaz parfait | JK ⁻¹ /mole |
| R | Résistance électrique | Ω |
| R_{bulles} | Résistance due au bullage | Ω |
| R_{Ω} | Résistance due à un phénomène ohmique | Ω |
| S_{eff} | Surface effective d'un électrode | m ² |
| T | Température absolue | K |
| T' | Température | °C |
| t | Temps | s |
| τ | Constante de temps du système | s |
| TIN | Tension inverse nominale | V |
| V_{ope} | Tension d'opération de l'électrolyseur | V |

| | | |
|-----------------|---|----------------|
| V_{cell} | Tension d'opération d'une cellule alcaline | V |
| V_{act} | Surtension d'activation de l'électrode | V |
| $V_{act\theta}$ | Surtension d'activation de l'électrode avec l'effet dû au bullage | V |
| V_{θ} | Surtension due au bullage sur la paroi de l'électrode | V |
| V_{HHV} | Tension du pouvoir calorifique supérieur | V |
| \dot{V} | Quantité produite du gaz | m ³ |
| V_{bus} | Tension du bus à courant continu | V |
| V_c | Tension d'une capacité | V |

Chapitre 1 - Introduction

La génération d'énergie peut être réalisée de plusieurs façons, certaines d'entre elles nécessitant l'exploitation de la terre pour leur extraction. Le pétrole, le charbon et le gaz naturel sont maintenant à la tête de la production énergétique mondiale suivie de l'énergie nucléaire et de l'énergie hydro-électrique. Selon la figure 1-1, les sources d'énergies renouvelables sont actuellement placées dans la dernière position. Cependant, une projection montre que vers les dernières années du XXI^{ème} siècle les énergies renouvelables seront la base de la production d'énergie mondiale.

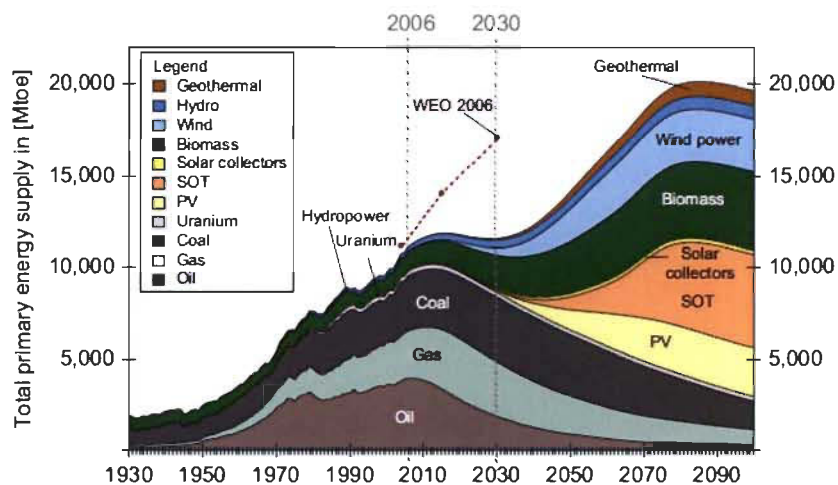


Figure 1-1 Total d'énergie primaire fournie au monde [1]

Les sources d'énergies solaires et éoliennes sont plus faciles à exploiter que l'hydro-électricité. Cette dernière a besoin de conditions spéciales d'un point de vue géographique : son implémentation est quasiment impossible en zones isolées et/ou désertiques et son impact sur l'environnement peut être plus important que ceux rapportés par d'autres types de source renouvelable.

Les sources renouvelables exploitent des ressources climatiques, mais c'est aussi leurs principaux problèmes. Par exemple, les vents sont des phénomènes intermittents du climat

dans le temps, ainsi que la radiation solaire. À cette situation d'intermittence est lié le besoin de méthodes efficaces de stockage d'énergie afin de suppléer la demande énergétique constante requise dans ces zones isolées et/ou désertiques.

Aujourd'hui, la demande énergétique se traduit par l'utilisation de combustible pour le transport et le chauffage, et d'électricité. L'énergie consommée est produite à 80% de sources fossiles non renouvelables [1]. Seulement aux États-Unis, 225 millions de voitures roulent par jour. La distance totale de déplacement parcourue est de 11,27 milliards de kilomètres par jour, avec une consommation approximative de 8 millions de barils de pétrole [2]. Une consommation aussi élevée de produits fossiles a un impact négatif sur la qualité de l'air et produit une augmentation de l'effet de serre (dont le réchauffement de la planète est la conséquence directe), ainsi qu'un impact direct sur la santé humaine. L'industrie fait des grands efforts pour diminuer les émissions de dioxyde de carbone, des composants organiques volatils, de monoxyde de carbone et d'oxyde d'azote qui sont les principaux éléments qui affectent la santé respiratoire humaine [2]. Cependant, tant que la source primaire d'énergie reste d'origine fossile, la situation ne risque pas de changer. Une des solutions possibles proposées est l'implémentation des systèmes d'énergie autonome sans émissions de polluants vers l'environnement. Dans cette perspective apparaît la combinaison hydrogène-électricité comme un couple énergétique qui est capable de satisfaire les exigences de la problématique décrite ci-dessus.

Les systèmes de génération de stockage et de transport d'énergie sous forme d'hydrogène, combinés avec l'énergie primaire provenant des sources renouvelables, sont une possible alternative fiable et non-polluante. Cependant, il faut garantir un haut rendement dans ce processus énergétique proposé, puisque les sources primaires d'énergies ont une production intermittente.

Pour produire l'hydrogène dans les systèmes d'énergie renouvelables, l'électrolyseur est utilisé pour décomposer les molécules d'eau en hydrogène et en oxygène. Sur le marché industriel, il existe principalement trois types différents de technologies qui sont liés à la nature de l'électrolyte utilisé : électrolyte alcalin, électrolyte type membrane (PEM) et électrolyte solide (SOEC). La première technologie est la plus ancienne, donc la plus maîtrisée. Plusieurs systèmes de production d'hydrogène en utilisant les sources d'énergie renouvelable utilisent cette technologie, même si son rendement est inférieur à celui des

autres technologies. L'électrolyseur alcalin a reçu une attention particulière de la communauté scientifique durant les dernières années, puisque sa supervision, son optimisation énergétique et la gestion de qualité de gaz sont nécessaires afin de garantir un état d'opération optimal et ainsi améliorer le rendement global des systèmes renouvelables.

Afin de pouvoir développer un système de gestion et de contrôle de l'énergie employée dans la production d'hydrogène avec un électrolyseur alcalin, la réalisation d'un modèle qui soit capable de décrire le comportement (électrique et physique) est nécessaire. Le modèle doit établir un lien entre la puissance, la production et le courant demandé par l'appareil et doit permettre l'intégration de ce dernier aux systèmes de simulation produisant de l'hydrogène, afin de pouvoir proposer des systèmes de commande et un dimensionnement optimaux.

La modélisation d'un électrolyseur alcalin est une tâche qui doit être abordée du point de vue thermodynamique, électrochimique, physique et électrique. Puisque, l'électrolyseur à la base est une multi-cellule galvanique, cette modélisation doit être divisée en plusieurs parties. Chacune est mise en relation avec un composant de l'électrolyseur et en lien avec certains phénomènes physiques ayant lieu dans la réaction et production de gaz.

1.1 Problématique

En général, les problématiques liées à l'utilisation de l'hydrogène peuvent être associées à trois volets différents : la production, le stockage d'hydrogène et la cogénération d'énergie électrique.

L'opération des éoliennes et des panneaux solaires dépend de certains paramètres climatiques. Ces paramètres sont définis par rapport au lieu d'installation des sources, tenant compte du fait que la source d'énergie doit être exploitée selon sa disponibilité (comportement intermittent). Cette situation rend nécessaire l'amélioration des systèmes de stockage d'énergie (production d'hydrogène, stockage d'hydrogène et conversion d'hydrogène en énergie électrique). Néanmoins, ce projet est limité à la production d'hydrogène à l'aide d'un électrolyseur alcalin.

La production d'hydrogène est faite grâce au processus de l'électrolyse. L'électrolyse dépend des paramètres physiques d'opération, des caractéristiques internes de fabrication

de l'électrolyseur et du courant fourni. Le comportement électrique et physique de l'électrolyseur doit être mis en relation avec le taux de production et le rendement global de production, afin de définir des stratégies de production et commande. Le but est de comprendre la physique de l'électrolyseur et de proposer un outil de simulation adaptable aux systèmes énergétiques réels. Afin de proposer une solution à la problématique qui a déjà été annoncée ci-dessus, la proposition d'un modèle de caractérisation multi-physique est nécessaire. Le modèle doit simuler la performance physique de l'électrolyseur en fixant des paramètres internes (de construction) et en permettant de vérifier l'effet de variables comme la température, la pression, la concentration de l'électrolyte et le courant d'opération.

1.2 Objectifs

1.2.1 *Objectif Général*

L'objectif principal de ce travail de recherche est de proposer un outil de simulation et compréhension des électrolyseurs alcalins

1.2.2 *Objectifs Spécifiques*

Les objectifs spécifiques du travail de recherche sont les suivants :

1. Étudier en profondeur l'électrolyseur alcalin afin de connaître les phénomènes internes qui ont lieu lors de la réaction qui produit l'hydrogène. Cela permettra d'identifier la physique qui cause les surtensions et les pertes afin de proposer un modèle multi-physique.
2. Réaliser, programmer et valider un modèle théorique multi-physique d'un électrolyseur alcalin, dans le but de le caractériser en fonction de la température, de la pression, de la concentration de l'électrolyte, du courant électrique fourni et des paramètres de fabrication comme variables d'entrée.
3. Proposer un outil de simulation des électrolyseurs alcalins orienté vers le contrôle et la gestion optimale de production d'hydrogène. Cet outil comprendra un modèle électrique d'intégration couplé au modèle multi-physique.

4. Identifier le rôle des électrolyseurs dans les systèmes électriques autonomes et les micro-réseaux, afin de bien opérer l'électrolyseur et de produire de manière optimale de l'hydrogène.

1.3 Méthodologie

La méthodologie qui sera utilisée pour arriver aux objectifs fixés est la suivante:

1. Réalisation d'une revue bibliographique sur les électrolyseurs et modèles (de caractérisation et électriques) proposés au cours des dernières années.
2. Réalisation d'une étude sur la caractérisation des électrolyseurs alcalins. Cette étude tiendra compte de : la thermodynamique, le système oxydoréduction, l'électrochimie, la conductivité de l'électrolyte, la résistance électrique de la membrane, l'effet du bullage sur la surface des électrodes ainsi que dans l'électrolyte et les résistances électrique des électrodes.
3. L'analyse des phénomènes physiques et le développement d'une nouvelle approche de modélisation multi-physique d'un électrolyseur alcalin. Identification des entrées, des paramètres globaux d'opération et de paramètres statiques de caractérisation.
4. Programmation et simulation du modèle multi-physique de caractérisation proposée sous la forme d'équations qui ont été trouvées dans l'étude de caractérisation. Ce modèle sera fait à l'aide de l'outil de simulation MATLAB/SIMULINK®.
5. Validation du modèle multi-physique de caractérisation proposé. Cette validation doit mettre en évidence la versatilité du modèle aux changements de température, pression et topologie des électrolyseurs.
6. Proposition d'un outil de simulation des électrolyseurs alcalins. Cet outil doit être capable de s'intégrer avec les systèmes électriques de simulation. L'électrolyseur sera modélisé à l'aide d'une représentation électrique couplée au modèle multi-physique de caractérisation proposé.

7. Analyser le transfert de puissance entre les sources et l'électrolyseur alcalin dans le but de bien comprendre le rôle d'un électrolyseur dans les systèmes électriques avec sources fluctuantes (sources renouvelables).

1.4 Organisation du Mémoire

La structure que va avoir ce mémoire suit la méthodologie annoncée antérieurement. Le premier chapitre sera consacré à l'introduction et le deuxième contiendra la revue bibliographique; le troisième chapitre sera dédié à l'étude théorique et la caractérisation de l'électrolyseur, le quatrième chapitre contiendra la proposition du modèle multi-physique et la validation du modèle. Le cinquième chapitre sera consacré à la proposition d'un modèle électrique en accord avec l'exigence de simulation actuelle avec les systèmes électriques. Le sixième chapitre contiendra les résultats de simulation. La conclusion générale est la dernière section de ce travail de recherche.

Chapitre 2 - État de l'art sur la production d'hydrogène et modélisation des électrolyseurs alcalins

L'hydrogène qui est produit à partir de sources d'énergie renouvelables emploie l'électrolyse de l'eau comme méthode de production. La figure 2-1 dresse une liste de la plupart des techniques qui sont utilisées actuellement dans l'industrie pour la production de l'hydrogène.

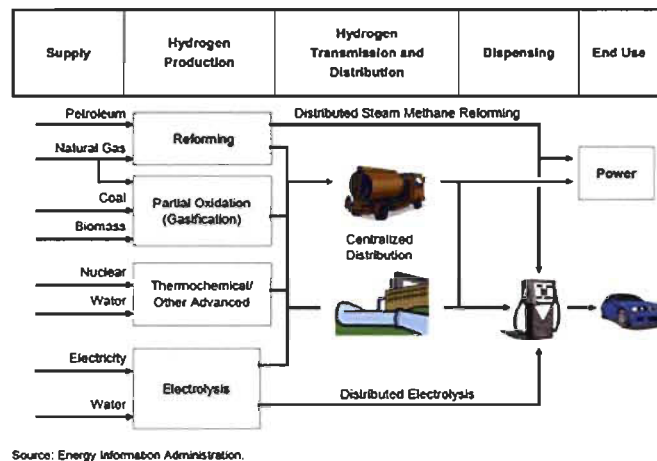


Figure 2-1 Différentes techniques de production de H₂ [3,4]

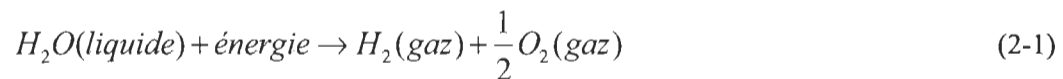
L'électrolyse de l'eau est un processus qui peut être classé dans 8 sous-groupes [5] :

1. L'électrolyse alcaline
2. L'électrolyse acide
3. L'électrolyse à haute température
4. L'électrolyse thermochimique
5. L'électrolyse photochimique
6. L'électrolyse photo-électrochimique
7. L'électrolyse biochimique
8. L'électrolyse d'un sel avec l'hydrogène comme sous-produit.

Actuellement, l'électrolyse alcaline est la méthode la plus connue et la plus maîtrisée parmi tous les sous-groupes cités antérieurement.

Le processus de l'électrolyse de l'eau a été réalisé la première fois le 2 mai 1800 par deux chimistes britanniques [6]. En résumé, le processus de l'électrolyse décompose la molécule d'eau en une molécule d'hydrogène et une demi-molécule d'oxygène. Pour ceci, elle utilise de l'énergie électrique et thermique afin de satisfaire la demande énergétique. Cette demande énergétique est requise pour démarrer la réaction et garantir sa continuation. Une fois le processus démarré, un courant électrique traverse l'anode vers la cathode en fermant un circuit électrique où l'électrolyseur est la charge.

La réaction générale est définie par:



2.1 Banc d'essai de l'Institut de recherche sur l'hydrogène

La figure 2-2 montre les composantes du système d'énergie renouvelable de l'Institut de recherche sur l'hydrogène (IRH) et le tableau 2-1 montre les caractéristiques des mêmes composants.

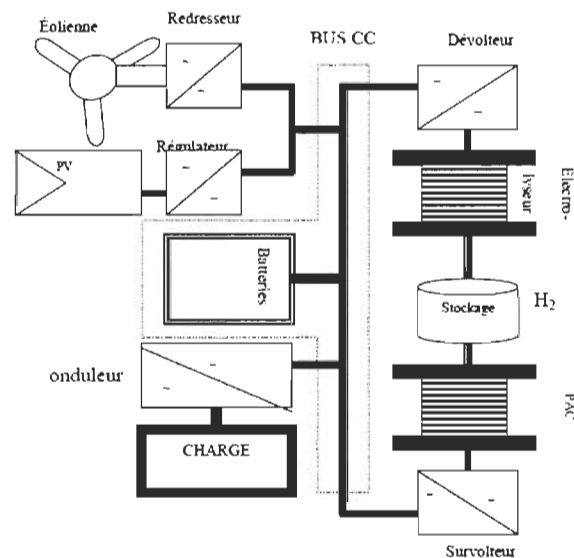


Figure 2-2 Système d'énergie renouvelable de l'IRH [7]

Tableau 2-1 Spécifications du banc d'essai de l'IRH [3]

| Composant | Description |
|----------------------|--------------------------|
| Turbine éolienne | 10kW |
| Panneaux Solaires | 1kW |
| Électrolyseur | 5kW |
| Dévolteur CC | 5kW |
| PAC | 5kW |
| Survolteur CC | 5kW |
| Console de contrôle | - |
| Source programmable | 10kW |
| Onduleur | 5kW |
| Charge CA | 3kW |
| Charge CC | 12kW |
| Banc de batteries | 42kW |
| Stockage d'oxygène | 10bar, 0.9m ² |
| Stockage d'hydrogène | 10bar, 3.8m ² |

Comme nous l'avons dit antérieurement, les sources d'énergie sont chargées de convertir certains phénomènes climatiques en électricité. Les panneaux solaires produisent de l'énergie électrique à partir de la radiation solaire, le résultat est la production d'énergie électrique en courant continu (CC). Par contre, les éoliennes profitent de la vitesse du vent afin d'entraîner une génératrice à courant alternatif (CA) triphasé. À ce moment, les convertisseurs de puissance ou interfaces électroniques de puissance jouent un rôle très important puisque ce sont eux qui permettent de faire la conversion au niveau de la tension requise pour les systèmes de stockage et pour la charge (elle de type CC). Normalement, dans les systèmes d'énergie renouvelable, les batteries sont souvent utilisées comme élément de stockage tampon à court terme, mais leurs caractéristiques et performances électriques ne leur permettent pas d'être une solution viable à long terme. Les batteries sont incapables de stocker de l'énergie à long terme à cause de leurs grandes résistances internes

et une durée de vie utile qui est limitée [7]. Les pertes d'énergie dans les batteries sont estimées à 2 à 5% de leur contenu énergétique par heure [8].

Il faut remarquer que l'oxygène produit par l'électrolyseur n'est pas diffusé dans l'atmosphère puisque le banc d'essai a un système de récupération d'oxygène entre un électrolyseur et une pile à combustible [4] afin d'augmenter le rendement de la pile à combustible (PAC). La dynamique de fonctionnement du système basé sur le stockage d'hydrogène est la suivante : lorsque l'état de charge des batteries (système de stockage à court terme) est optimal pour répondre à toute la demande d'énergie de la charge, le système de contrôle commande la mise en marche de l'électrolyseur afin de commencer la production d'hydrogène, le but étant d'utiliser le surplus d'énergie pour produire de l'hydrogène [8]. L'hydrogène ainsi produit par un électrolyseur est stocké. Lorsque l'état de charge des batteries est bas, la mise en marche de la PAC est commandée par le système de contrôle afin d'utiliser l'hydrogène comme combustible pour produire l'énergie électrique à partir de la réaction inverse de celle de l'électrolyseur pour répondre au besoin d'énergie. (À noter que la PAC peut être remplacée par un moteur à combustion d'hydrogène). L'intégration d'une PAC ferme la boucle de production électrique en utilisant l'hydrogène. Le principe de fonctionnement de la PAC dans le système est de reconvertir en électricité l'énergie stockée sous forme d'hydrogène afin de recharger les batteries aux moments où l'état de charge est minimum (selon le contrôle et la commande implantés), lorsque la production d'énergie provenant des sources renouvelables n'est pas suffisante.

Les interfaces électriques dans le système sont utilisées dans la connexion des différents éléments. La tension continue standard est donnée par le bus continu (voir figure 2-2). Le dévolteur de l'électrolyseur permet de faire la production d'hydrogène. Tous les convertisseurs de puissance du système de l'IRH sont montrés comme suit :

- Redresseur (CA/CC) utilisé pour l'éolienne
- Survolteur (CC/CC) utilisé pour la PAC
- Dévolteur (CC/CC) utilisé pour l'électrolyseur et les panneaux solaires
- Onduleur (CC/CA) utilisé pour la charge

Le contrôle du fonctionnement de l'électrolyseur et de la PAC, est réalisé sur la base théorie de la double hystérésis comme on voit dans la figure 2-3, où la variable de contrôle

est bien définie comme la puissance disponible W dans le Bus CC. Les conditions selon le système qui a été proposé dans [7] sont les suivantes:

Le cycle de fonctionnement de l'électrolyseur

WH est considéré comme la condition de puissance d'excès d'énergie, c'est le point de mise en marche de l'électrolyseur. WM est défini comme la condition d'arrêt de l'électrolyseur.

Le cycle de fonctionnement de la PAC

WL est considéré comme la condition de puissance de déficit d'énergie, c'est le point de mise en marche de la PAC. WM est défini comme la condition d'arrêt de la PAC, également, WM est défini comme la moyenne entre l'état WH et WL.

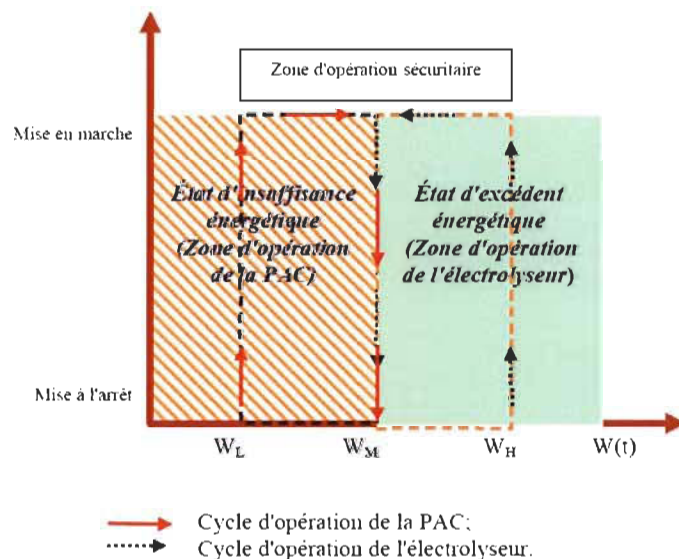


Figure 2-3 Diagramme décrivant les cycles de fonctionnement de la PAC et de l'électrolyseur [7]

Le système de production de l'hydrogène par l'électrolyseur est commandé en utilisant le dévolteur, c'est lui qui permet faire la variation de la quantité de puissance fournie dans l'opération de l'électrolyseur. Ce dévolteur est normalement de technologie multi-phase, la commande du dévolteur utilise la modulation de largeur d'impulsions (MLI) afin de définir la quantité de puissance à fournir à l'électrolyseur. De cette manière, on est capable de commander le courant du système en faisant varier la tension aux bornes de l'électrolyseur.

Par contre, la température d'opération est contrôlée par le système de réfrigération qui est normalement intégré aux électrolyseurs commerciaux, le contrôle est de type ON/OFF. La commande de la température d'opération dans la production d'hydrogène à partir de sources d'énergie renouvelables n'est pas encore un sujet très maîtrisé.

2.2 Électrolyseurs alcalins : ensemble de cellules alcalines

Les électrolyseurs commerciaux comportent plusieurs cellules; de telles cellules peuvent être placées de différentes manières (en série ou en parallèle) du moment que la configuration interne (composants) ne varie pas d'une cellule à l'autre. Les principales composantes sont [9] :

- **Les électrodes** : l'anode est composée généralement de nickel (Ni), de cobalt (Co) et d'acier (Fe). La cathode est généralement composée de nickel (Ni) avec du charbon de platine activé comme catalyseur (C-Pt).
- **L'électrolyte** : une solution alcaline utilise normalement de l'hydroxyde de potassium (KOH) avec une concentration sur poids entre 25 et 35w.t% [10].
- **La membrane** : l'oxyde de nickel (NiO) et le Zirfon sont généralement utilisés comme membrane. Les premiers électrolyseurs alcalins qui ont été fabriqués utilisaient des tissus d'amiante comme séparateur [11].

Les matériaux utilisés dans la construction des électrodes doivent supporter le grand facteur de corrosion du KOH : ce type d'électrolyte est très corrosif, son pH a une valeur de 14.8 sur 15.

La figure 2-4 montre la distribution des éléments qui composent une cellule alcaline. La configuration des cellules à l'intérieur des électrolyseurs peut être de type mono-polaire ou bipolaire. Dans les cellules mono-polaires, les anodes sont branchées en parallèle à la borne positive de la source de tension et les cathodes sont branchées de la même manière à la borne négative. Cette configuration fait en sorte que le design est plus simple. Par contre, la taille de l'électrolyseur devient plus grande (voir figure 2-5).

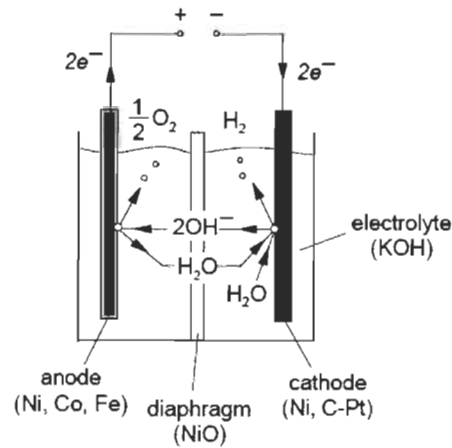


Figure 2-4 La cellule alcaline [9]

La configuration bipolaire utilise le principe de connexion en série, en opposition aux mono-polaires, la taille est plus petite, mais le design est plus complexe, et cela fait que le coût est plus élevé.

Les avantages des bipolaires en comparaison aux mono-polaires sont que le courant d'opération est moins grand que dans les mono-polaires, alors les pertes ohmiques diminuent et que le rendement est plus haut à cause de la diminution des pertes.

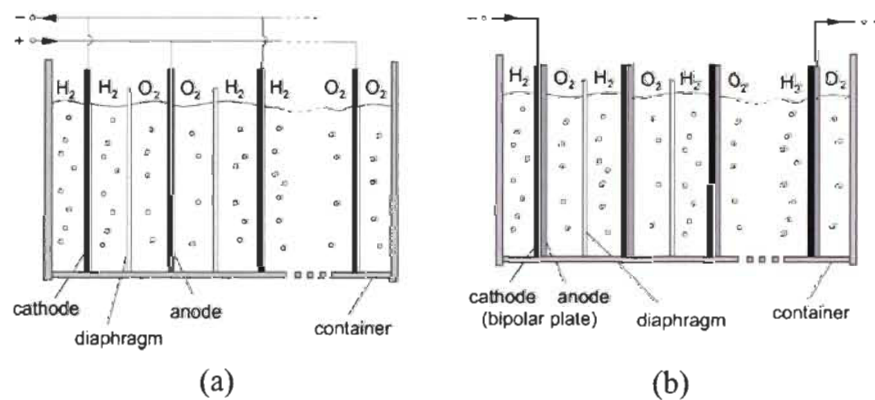


Figure 2-5 La configuration des cellules alcalines. (a) Configuration mono-polaire et (b) Configuration bipolaire.

Le principal désavantage du point vu physique (matériaux) dans les électrolyseurs alcalins est la corrosion sur la surface de contact entre les électrodes et l'électrolyte [12].

2.2.1 Modèles de caractérisation des électrolyseurs

Actuellement dans le marché, il y a plusieurs logiciels de simulation de systèmes d'énergie renouvelables. HOMER, HYDROGEMS, et TRNSYS16 [13] sont les outils les plus connus dans ce domaine. Ils utilisent la courbe de polarisation comme représentation de base dans la modélisation du comportement électrique des électrolyseurs, un exemple d'une courbe de polarisation est montré dans la figure 2-6 [14].

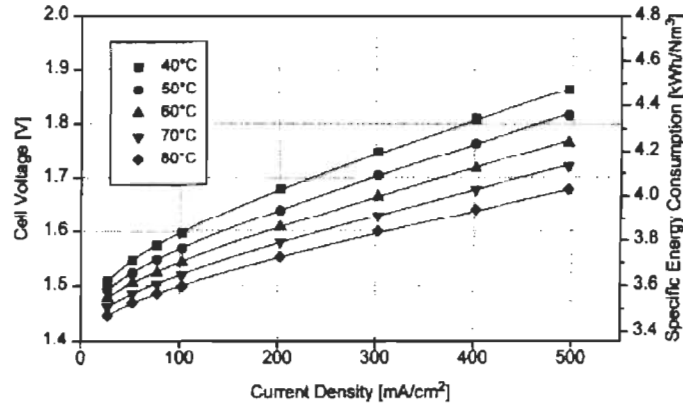


Figure 2-6 Courbe de polarisation à différentes températures [15]

Les variables physiques intervenant dans la modélisation des électrolyseurs sont la température, le courant et la pression d'opération [14]. Comme il a été dit antérieurement, les pertes à cause des matériaux utilisés dans les cellules produisent des surtensions. Ces surtensions doivent être ajoutées à la tension réversible (E_{rev}). Afin d'évaluer le comportement réel de l'électrolyseur, Hug [16] a proposé dans l'algorithme SIMELINT la représentation de la performance électrique de l'électrolyseur par le modèle de caractérisation suivant :

$$V_{ope} (V) = E_{rev} + A_1 + A_2 \log(i) \quad (2-2)$$

Où, E_{rev} [V] est la tension théorique, A_1 [V] sont les pertes ohmiques et $A_2 \log(i)$ [V] sont les surtensions de l'anode et de la cathode dues à l'activation.

Ce modèle propose l'efficacité de Faraday comme méthode d'estimation afin d'obtenir l'estimation d'hydrogène produit. Ulleberg [12] a développé à partir des travaux d'Hug [16] un système robuste de simulation qui inclut un modèle électrochimique, un modèle

thermique avec la prédiction du taux d'hydrogène, la pureté, l'efficacité et la puissance du système de production. Ce modèle est semi-expérimental : la connaissance des paramètres de fabrication n'ont aucune importance afin de trouver les paramètres du modèle. Par contre, une expérimentation assez large doit être faite dans le but d'avoir une quantité suffisante des données pour qu'elles soient corrélées. Les corrélations sont la façon de trouver les valeurs correctes de ces paramètres. Ce modèle a des désavantages liés à sa nature semi-expérimentale. Par exemple, un simple changement dans la concentration de l'électrolyte est suffisant pour faire différer la courbe de polarisation expérimentale de celle donnée par le modèle. Afin de régler ce problème, Roy [14] a décomposé et modelé la thermodynamique de l'électrolyse, la cinétique des électrodes et les surtensions ohmiques. Cette proposition est une des premières qui considère les pertes à cause de la génération de bulles au sein des cellules. Par ailleurs, Udagawa et Aguilar [17] font un recueil théorique des lois qui permettent de modéliser les pertes dans les cellules, la tension réversible et les surtensions qui sont déterminées par l'équation de Nernst, les pertes ohmiques qui sont déterminées par la loi d'Ohm, et les pertes par activation de l'anode et la cathode qui sont modélisées en utilisant les équations de Butler–Volmer.

De ces derniers travaux cités ci-dessus, il en ressort les modèles suivants :

$$V_{ope} \text{ (V)} = E_{rev} + \frac{r}{A} i + s \log \left(\frac{t}{A} i + I \right) \quad (2-3)$$

Où E_{rev} [V] est la tension théorique, r [$\Omega \text{ m}^2$], A [m^2] est la surface active de l'électrolyseur, s [V] et t [$\text{m}^2 \text{ A}^{-1}$], sont des coefficients expérimentaux reliés aux surtensions dues à l'activation des électrodes.

$$V_{ope} \text{ (V)} = E_{rev} + (r_1 + r_2 T) \frac{i}{A} + s \log \left(\frac{t_1 + t_2 T}{A} i + I \right) \quad (2-4)$$

Où E_{rev} [V] est la tension théorique, les coefficients expérimentaux r_1 [$\Omega \text{ m}^2$] et r_2 [$\Omega \text{ m}^2 \text{ K}^{-1}$] représentent les pertes ohmiques, A [m^2] est la surface active de l'électrolyseur, s [V], t_1 [$\text{m}^2 \text{ A}^{-1}$] et t_2 [$\text{m}^2 \text{ A}^{-1} \text{ K}^{-1}$], sont des coefficients expérimentaux reliés aux surtensions dues à l'activation des électrodes.

$$V_{ope} (V) = E_{rev} + (r_1 + r_2 T) \frac{i}{A} + (S_1 + S_2 T + S_3 T^2) \log \left(\frac{t_1 + t_2/T + t_3/T^2}{A} i + 1 \right) \quad (2-5)$$

Où E_{rev} [V] est la tension théorique, les coefficients expérimentaux r_1 [$\Omega \text{ m}^2$] et r_2 [$\Omega \text{ m}^2 \text{ K}^{-1}$] représentent les pertes ohmiques, A [m^2] est la surface active de l'électrolyseur, S_1 [V], S_2 [V K^{-1}], S_3 [V K^{-2}], t_1 [$\text{m}^2 \text{ A}^{-1}$], t_2 [$\text{m}^2 \text{ A}^{-1} \text{ K}$] et t_3 [$\text{m}^2 \text{ A}^{-1} \text{ K}^2$], sont des coefficients expérimentaux reliés aux surtensions dues à l'activation des électrodes.

Les caractéristiques courant-tension, pour un électrolyseur en exploitation à T constante peuvent être décrites par l'équation 2-3, alors que l'effet de la température sur les pertes ohmiques peut être décrite par l'équation 2-4. Le travail qui a été fait par Ulleberg fait une expansion du modèle de base sur des paramètres expérimentaux. Afin de trouver les paramètres nécessaires dans la relation proposée V_{ope} (équation 2-5), une stratégie systématique pour obtenir le meilleur ajustement possible de la courbe a été développée par [12].

1. Recueillir des données expérimentales ou opérationnelles pour le courant, la tension V_{ope} , et la température T .
2. Recueillir les valeurs mesurées pour i et V_{ope} dans des couples aux valeurs constantes pour T .
3. Pour un T fixe, l'ajustement des trois coefficients r , s , t dans l'équation 2-1 avec des données mesurées.
4. Répéter l'étape 3 pour quelques autres niveaux de température (par exemple, $T = 20, 80^\circ\text{C}$).
5. Calculer la forme de la courbe intermédiaire des trois coefficients r , s , t et en fonction de T .
6. Vérifier que les coefficients dépendant de la température dans l'équation 2-1 se comportent selon les expressions: $r(T) = r_1 + r_2 T$, $s(T) = S_1 + S_2 T + S_3 T^2$, et $t(T) = t_1 + t_2/T + t_3/T^2$.

7. Si l'étape 6 est vraie, alors passez à l'étape 8. Si l'étape 6 est fausse, modifiez $r(T)$, $s(T)$, ou $t(T)$ et ensuite passer à l'étape 8.
8. Vérifier l'ajustement de la courbe globale, sur l'ensemble des données, en utilisant les valeurs des paramètres r_i , s_i , et t_i trouvées lors des étapes 2-7 comme valeurs initiales pour la régression.
9. Compléter la régression ; ajuster les paramètres s'il y a lieu.

En concluant, la plupart des modèles proposés dans la bibliographie ont pris la représentation de polarisation qui a été proposée par Hug [16] comme base de leurs développements. Mais ces travaux restent dans le semi-empirique.

2.2.2 Modèles électriques des électrolyseurs

Les électrolyseurs sont souvent modélisés par les résistances des parties contenues dans l'électrolyseur à savoir l'anode, la membrane, la cathode, l'électrolyte, les bulles de gaz produites ainsi que le circuit électrique externe. La figure 2-7 présente une première modélisation en utilisant plusieurs résistances.

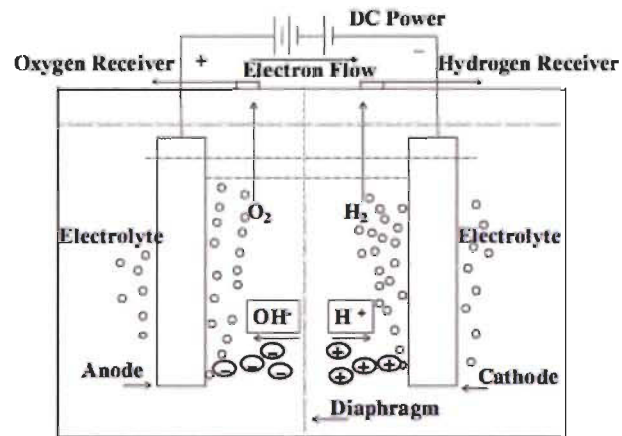


Figure 2-7 Exemple d'une cellule alcaline branchée à une source de tension [12].

La simplification d'une cellule alcaline vue sous forme électrique selon [18], est présentée dans la figure 2-8.

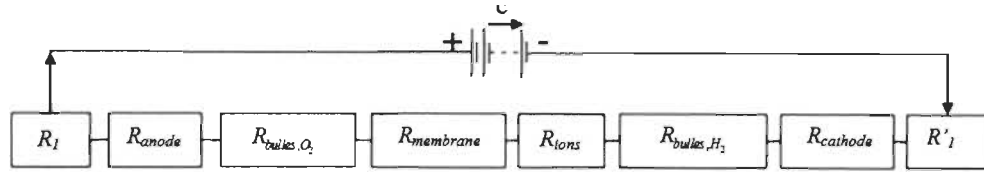


Figure 2-8 Analogie classique électrique d'une cellule alcaline [18].

Il en ressort de cette étude que les résistances peuvent être groupées en trois catégories :

1. les résistances de circuit
2. les résistances de réaction
3. les résistances de transport

Les résistances électriques de la figure 2-8 sont définies comme :

- R_l et R'_l : Résistances résultant du câblage externe
- R_{anode} : Résistance due à la surtension de la production d'oxygène
- R_{bulles, O_2} : Résistance due au bullage, celle-ci du côté de l'anode.
- R_{bulles, H_2} : Résistance due au bullage, celle-ci du côté de la cathode
- R_{ions} : Résistance due à l'électrolyte.
- $R_{membrane}$: Résistance due à la membrane
- $R_{cathode}$: Résistance due à la surtension de la production de H_2

L'intégration de l'électrolyseur aux systèmes énergétiques (et de simulation) est normalement réalisée en utilisant des approches simplistes dans la modélisation électrique des phénomènes. Ces approches ont été faites en utilisant une référence de tension plus une résistance [19, 20, 21 et 22]. La tension ainsi que la résistance sont des valeurs fixées qui ne dépendent d'aucun paramètre d'opération comme la température, la pression, la concentration et le courant. Cette modélisation est montrée comme suit :

$$V_{ope} (V) = V_0 + r_0 i \quad (2-6)$$

Où V_{ope} est la tension d'opération de l'électrolyseur, V_0 correspond à la tension requise par l'électrolyseur et r_0 est la résistance électrique de l'électrolyseur. Une amélioration dans

cette modélisation est faite en ajoutant une dépendance thermique et électrique aux valeurs de l'expression [21]. Ceci est montré dans l'équation suivante :

$$V_{ope} (V) = V_{0(T)} + r_{0(T,i)} i \quad (2-7)$$

Malgré que la température soit le paramètre le plus influent dans la modélisation des électrolyseurs, la pression ainsi que la concentration ont aussi un impact assez important dans la production d'hydrogène et la puissance maximale d'opération de l'appareil.

Une dernière amélioration dans la représentation électrique a été proposée dans les travaux des Clua et al. [22]. Cette amélioration est faite en partant de la caractérisation de l'électrolyseur en utilisant le modèle proposé par [12], mais reste toujours dans l'approche tension de référence-résistance.

2.2.3 Modèles de l'électrolyseur du banc d'essai de l'IRH

La modélisation de l'électrolyseur du banc d'essai de l'IRH a été faite pour la première fois par Laurencelle [23] qui a représenté la courbe de polarisation par l'approximation d'une équation linéaire et ensuite par Kelouwani [7]. L'équation 2-8 modélise l'électrolyseur de l'IRH.

$$V_{ope} (V) = E_{rev} + C_1 T + C_2 \log \left(\frac{i}{i_{0-ele}} \right) + \frac{R_{ele}}{T} i \quad (2-8)$$

Les paramètres de l'équation 2-8 sont montrés dans le tableau 2-2 pour un électrolyseur de 24 cellules.

Tableau 2-2 Paramètres du modèle de l'électrolyseur de l'IRH [7]

| Paramètres du modèle | |
|----------------------|---------|
| E_{rev} | 22,25 |
| C_1 | -0,1765 |
| C_2 | 5,5015 |
| i_{0-ele} | 0,1341 |
| R_{ele} | -3,3189 |

Un deuxième modèle également semi-expérimental a été développé au sein de l'IRH [24], ceci est présenté dans l'équation 2-9.

$$V_{ope} (V) = E_{rev(T)} + R_{(T)}i + b_{(T)} \text{Log}(i) + m_{(T)}e^{xi} \quad (2-9)$$

Les paramètres correspondant à l'équation 2-8 sont présentés dans le tableau 2-3.

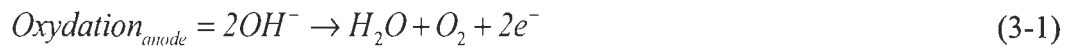
Tableau 2-3 Paramètres dépendant de la température [24].

| Paramètres du modèle | |
|----------------------|-----------------------|
| $E_{rev(T)}$ | $32,5628-0.00677T$ |
| $R_{(T)}$ | $-0,00955+0,0002089T$ |
| $b_{(T)}$ | $3,374-0,0194T$ |
| $m_{(T)}$ | $0,1716e^{-0.0612T}$ |
| x | 0,055 |

Chapitre 3 - Étude et modélisation des phénomènes multi-physiques dans une cellule alcaline

3.1 Réaction chimique de l'électrolyse de l'eau : Système REDOX

La réaction de l'électrolyse est un processus de réduction-oxydation. L'oxydation a lieu à l'anode et produit de l'oxygène. La réduction se fait à la cathode et produit de l'hydrogène. Ces deux demi-réactions sont exprimées dans les équations 3-1 et 3-2, dans le cas de l'électrolyse alcaline.



3.2 Thermodynamique de la réaction

La thermodynamique décrit le bilan énergétique nécessaire afin de démarrer la réaction de l'électrolyse de l'eau. Pour modéliser cette réaction, certaines hypothèses doivent être considérées : l'hydrogène et l'oxygène produits sous forme de gaz suivent les lois d'un gaz parfait, les gaz et la solution de l'électrolyte sont toujours séparés. En tenant compte de ces hypothèses, la quantité d'énergie pour briser la molécule d'eau est exprimée par l'équation suivante :

$$\Delta H_{(T,P)} = \Delta G_{(T,P)} + T\Delta S_{(T,P)} \quad (3-3)$$

L'enthalpie du système (ΔH) est la quantité totale d'énergie qui doit être délivrée au système pour qu'il puisse démarrer la réaction chimique. Cette énergie est divisée en deux parties. L'énergie de Gibbs (ΔG) dans notre cas est définie comme l'énergie fournie à

travers l'interface électrique utilisée, c'est-à-dire : l'énergie électrique. Le deuxième terme de l'équation est composé du changement de l'entropie (ΔS) qui est multiplié par la température absolue (T). Ce deuxième terme est l'énergie sous forme de chaleur qui doit être ajoutée au processus (dans le cas d'une réaction endothermique).

Considérons la réaction générale : $H_2O \longrightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$

La valeur ΔH dans les **conditions standards** (une température de 25°C et une pression atmosphérique), dépend de la phase d'eau :

$$\Delta H \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mole}} \right) = 242 \text{ (pour la vapeur d'eau)}$$

$$\Delta H \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mole}} \right) = 285.83 \text{ (pour l'eau liquide)}$$

Les valeurs de ΔG et $T\Delta S$ pour les mêmes conditions sont :

$$\Delta G \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mole}} \right) = 237.178 \text{ (pour l'eau liquide)}$$

$$T\Delta S \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mole}} \right) = 48 \text{ (pour l'eau liquide)}$$

Comme il est présenté dans la figure 3-1, il est possible de connaître le comportement de ce bilan énergétique (rapport thermodynamique) lorsqu'un changement de température est effectué. Ce bilan énergétique est donné pour la balance énergétique de la réaction.

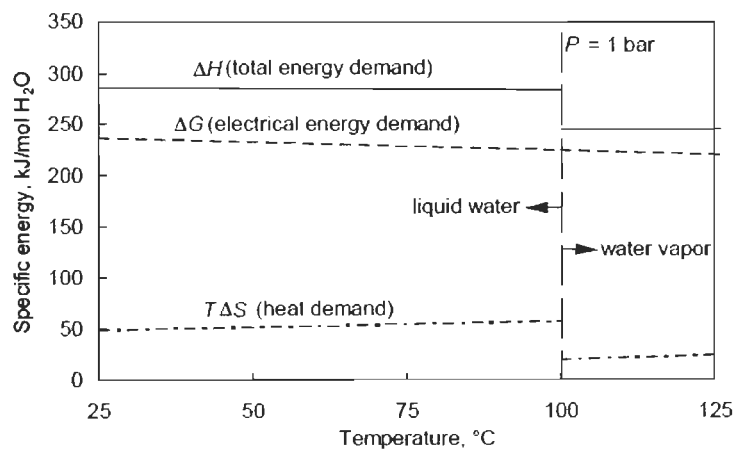


Figure 3-1 Thermodynamique de l'électrolyse de l'eau [9]

Comme il a été dit ci-dessus, l'énergie de Gibbs dépend de la température et de la pression d'opération. L'équation 3-4 montre le rapport de conversion entre cette énergie et la tension qui doit être fournie par le système électrique du système de production d'hydrogène.

$$\Delta G_{(T,P)} (V) = -nFE_{rev(T,P)} \quad (3-4)$$

En utilisant la définition donnée par l'équation 3-3, la tension réversible est égale à :

$$E_{rev(T,P)} (V) = -\frac{\Delta G_{(T,P)}}{nF} = -\frac{\Delta H_{(T,P)} - T\Delta S_{(T,P)}}{nF} \quad (3-5)$$

Dans l'équation 3-5, n est définie comme la quantité d'électrons transférés dans la réaction de l'électrolyse de l'eau et F correspond à la constante de Faraday d'une valeur de 96485.3415 C/mole. Pour l'électrolyse de l'eau, $n=2$.

3.2.1 Enthalpie et entropie

Une brève description de la thermodynamique des réactions électrochimiques dans un système REDOX à basse température faisant intervenir le couple hydrogène-oxygène est utilisé dans le modèle de l'électrolyseur proposé dans ce travail de recherche. Dans le cadre du Project d'énergie renouvelables de l'IRH, l'électrolyseur est utilisé à une température maximale inférieure à 100°C.

Le changement d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS de la réaction de dissociation de l'eau peut être calculé par référence aux valeurs thermodynamiques de l'hydrogène pur (H_2), de l'oxygène (O_2), et de l'eau (H_2O). Ces valeurs pour les conditions de température et de pression standard (25°C et 1bar) sont présentées dans le Tableau 3-1 La variation totale d'enthalpie de dissociation de l'eau est la différence d'enthalpie entre les produits (H_2 et O_2) et les réactifs (H_2O). De même pour la variation totale d'entropie. La variation de ΔH et de ΔS sont exprimées par :

$$\Delta H = \Delta H_{H_2} + 0.5\Delta H_{O_2} - \Delta H_{H_2O} \quad (3-6)$$

$$\Delta S = \Delta S_{H_2} + 0.5\Delta S_{O_2} - \Delta S_{H_2O} \quad (3-7)$$

En introduisant l'évolution de l'enthalpie et de l'entropie en fonction de la température à pression constante de 1bar, cette variation thermique est calculable en utilisant :

$$\Delta H_{i(T,1)} \left(\frac{\text{J}}{\text{mole}} \right) = \Delta H_{i(298.15,1)} + \int_{T_0}^T C_{p_i} dT \quad (3-8)$$

$$\Delta S_{i(T,1)} \left(\frac{\text{J}}{\text{mole}} \text{K}^{-1} \right) = \Delta S_{i(298.15,1)} + \int_{T_0}^T \frac{C_{p_i}}{T} dT \quad (3-9)$$

Tableau 3-1 Valeurs thermodynamiques pour les conditionnes standards

| i | État | $\Delta H^0 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mole}} \right)$ | $\Delta G^0 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mole}} \right)$ | $\Delta S^0 \left(\frac{\text{J}}{\text{mole}} \text{K}^{-1} \right)$ |
|------------------|---------|---|---|--|
| OH ⁻ | aqueuse | -229.994 | -157.293 | -10.75 |
| H ₂ | gaz | 0 | - | 130.684 |
| O ₂ | gaz | 0 | - | 205.138 |
| H ₂ O | liquide | -285.53 | -237.178 | 69.91 |

Où C_p représente la capacité calorifique à pression constante du composant ($i = \text{H}_2, \text{O}_2$ et H_2O) qui dépend de la température et peut être estimée en utilisant les équations suivantes :

$$C_{p_{\text{H}_2}} \left(\frac{\text{J}}{\text{mole}} \text{K}^{-1} \right) = 27.7047 + 0.0034T \quad (3-10)$$

$$C_{p_{\text{O}_2}} \left(\frac{\text{J}}{\text{mole}} \text{K}^{-1} \right) = 34.6099 + 0.0011T - \frac{785862}{T^2} \quad (3-11)$$

$$C_{p_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{\text{J}}{\text{mole}} \text{K}^{-1} \right) = 120.14285 - 0.292865T + 0.00047783T^2 \quad (3-12)$$

Les équations ci-dessus sont appliquées aux équations 3-8 et 3-9 dans le but de calculer l'enthalpie et l'entropie de l'H₂, de l'O₂ et de l'H₂O, en fonction de la température.

L'enthalpie et l'entropie de l'hydrogène sont estimées en utilisant les expressions suivantes :

$$\Delta H_{H_2(T,I)} \left(\frac{J}{mole} \right) = 27.7047(T - 298.15) + 0.0017(T^2 - 298.15^2) \quad (3-13)$$

$$\Delta S_{H_2(T,I)} \left(\frac{J}{mole} K^{-1} \right) = 0.130684 + 0.0034(T - 298.15) + 27.7047 \ln \left(\frac{T}{298.15} \right) \quad (3-14)$$

L'enthalpie et l'entropie de l'hydrogène sont estimées en utilisant les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta H_{O_2(T,I)} \left(\frac{J}{mole} \right) &= 34.6099(T - 298.15) + 0.00055(T^2 - 298.15^2) \\ &+ 785862 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \end{aligned} \quad (3-15)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{O_2(T,I)} \left(\frac{J}{mole} K^{-1} \right) &= 0.205138 + 34.6099 \ln \left(\frac{T}{298.15} \right) + 0.0011(T - 298.15) \\ &+ 392931 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \end{aligned} \quad (3-16)$$

L'enthalpie et l'entropie de l'eau sont estimées en utilisant les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta H_{H_2O(T,I)} \left(\frac{J}{mole} \right) &= -285000 + 120.14285(T - 298.15) + 0.146433(T^2 - 298.15^2) \\ &+ 0.00015928(T^3 - 298.15^3) \end{aligned} \quad (3-17)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{H_2O(T,I)} \left(\frac{J}{mole} K^{-1} \right) &= -69.91 + 120.14285 \ln \left(\frac{T}{298.15} \right) + 0.292865(T - 298.15) \\ &+ 0.00023892(T^2 - 298.15^2) \end{aligned} \quad (3-18)$$

3.2.1 Énergie de Gibbs : pression atmosphérique.

L'énergie de Gibbs peut être exprimée en fonction des deux demi-réactions. L'équation 3-19 présente l'énergie nécessaire entre l'anode et la cathode comme une différence énergétique.

$$\Delta G_{(T,1)} = \Delta G_{anode(T,1)} - \Delta G_{cathode(T,1)} \quad (3-19)$$

Il est aussi possible de définir la tension réversible comme une différence de potentiel. Cette différence est définie par :

$$\frac{\Delta G_{(T,1)}}{nF} (V) = \frac{\Delta G_{anode(T,1)}}{nF} - \frac{\Delta G_{cathode(T,1)}}{nF} \quad (3-20)$$

La tension cathodique ainsi que celle de l'anode peuvent être exprimées en accord avec les équations 3-1 et 3-2 comme suit :

$$E_{cathode(T,1)} (V) = \frac{2\Delta G_{OH^-(T,1)} + \Delta G_{H_2(T,1)} - 2\Delta G_{H_2O(T,1)}}{nF} \quad (3-21)$$

$$E_{anode(T,1)} (V) = \frac{\Delta G_{H_2O(T,1)} + \frac{1}{2}\Delta G_{O_2(T,1)} - 2\Delta G_{OH^-(T,1)}}{nF} \quad (3-22)$$

Pour les conditions standards, les valeurs des deux tensions sont égales à :

$$E_{cathode(298.15,1)} (V) = -0.828 \quad (3-23)$$

$$E_{anode(298.15,1)} (V) = 0.401 \quad (3-24)$$

$\Delta G_{(T,1)}/nF$ est connue comme la tension réversible $E_{rev(T,1)}$. Cette tension est alors définie comme la différence de potentiel entre l'anode et la cathode, en utilisant les équations 3-21 et 3-22:

$$\frac{\Delta G_{(T,1)}}{nF} (V) = E_{rev(T,1)} = -\frac{\Delta G_{H_2O(T,1)} - \frac{1}{2}\Delta G_{O_2(T,1)} - \Delta G_{H_2(T,1)}}{nF} \quad (3-25)$$

Donc, la tension réversible sous la condition standard est présentée comme suit :

$$E_{rev(298.15,1)}(V) = -1.229 \quad (3-26)$$

3.3 Énergie chimique d'une réaction

3.3.1 Généralités

La tension réversible dépend de la température ainsi que de la pression d'opération et de la concentration de l'électrolyte. Dans le domaine chimique, un potentiel de réaction peut être divisé en deux parties. La première partie fait référence à $\Delta G_{(T,1)}$. Pour le deuxième terme, il s'agit d'ajouter et de décrire l'effet de la pression et de la concentration de l'électrolyte sur cette tension. L'équation 3-27 montre l'expression générale pour les systèmes électrochimiques.

$$\Delta G_{(T,P)} \left(\frac{J}{\text{mole}} \right) = \Delta G_{(T,1)} + RT \ln(Q) \quad (3-27)$$

Où R est la constante universelle d'un gaz parfait ; $R=8.315 \text{ JK}^{-1} \text{ mole}^{-1}$. En termes d'un système REDOX, la variable Q peut être définie par :

$$Q = \frac{\prod_{k=1}^n a_j(\text{oxydation})^\alpha}{\prod_{k=1}^n a_i(\text{réduction})^\beta} \quad (3-28)$$

L'énergie de Gibbs pour l'électrolyse de l'eau est présentée dans l'équation suivante.

$$\Delta G_{(T,P)} \left(\frac{J}{\text{mole}} \right) = \Delta G_{(T,1)} + RT \ln \left(\frac{a_{(H_2)} a_{(O_2)}^{\frac{1}{2}}}{a_{(H_2O)}} \right) \quad (3-29)$$

L'activité de chaque espèce est mise en relation avec sa pression partielle. Pour l'eau, cette relation est représentée par :

$$a_{(H_2O)} = \frac{p_{H_2O}^*}{p_{H_2O}^0} \quad (3-30)$$

Où $p^0_{H_2O}$ correspond à la pression de la vapeur d'eau pure et $p^*_{H_2O}$ est pression de la vapeur d'eau avec une concentration molaire m d'électrolyte. La pression $p^0_{H_2O}$, en ATM, est estimée en utilisant l'équation 3-31 [25].

$$\ln(p^0_{H_2O}) = 37.04 - \frac{6276}{T} - 3.416 \ln(T) \quad (3-31)$$

La $p^*_{H_2O}$ est calculée à l'aide de l'équation précédente, tel que présenté par la suite [25].

$$\ln(p^*_{H_2O}) = 0.001621 - 0.1380m + 0.1933m^{\frac{1}{2}} + 1.024 \ln(p^0_{H_2O}) \quad (3-32)$$

Où m est la concentration molaire de l'électrolyte (mole/litre).

L'activité de l'hydrogène ainsi que celle de l'oxygène sont définies à partir des pressions partielles des gaz sur les électrodes. Pour cela, l'hypothèse d'égalité de pression du côté de la cathode ainsi que de l'anode est tenue en compte. Cette égalité de pression est donnée par :

$$p_{H_2} = p_{O_2} \quad (3-33)$$

L'activité de l'hydrogène et de l'oxygène sera:

$$a_{(H_2)} = p_{H_2} \quad (3-34)$$

$$a_{(O_2)} = p_{O_2} \quad (3-35)$$

L'équation 3-36 montre le rapport des pressions qui ont été utilisés pour définir les activités des espèces de la réaction chimique. L'équation 3-29 devient :

$$E_{th(T,P)}(V) = \frac{\Delta G_{H_2O(T,P)} - \frac{1}{2} \Delta G_{O_2(T,P)} - \Delta G_{H_2(T,P)}}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}} \right) \quad (3-36)$$

$E_{th(T,P)}$ est la tension théorique à une température T , une pression P et une concentration molaire C donnée pour la réaction de l'électrolyse de l'eau.

En remplaçant l'équation 3-30 dans 3-36, on obtient :

$$E_{th(T,P)}(V) = \frac{\Delta G_{H_2O(T,l)} - \frac{1}{2}\Delta G_{O_2(T,l)} - \Delta G_{H_2(T,l)}}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^0}} \right) \quad (3-37)$$

$$E_{rev(298.15,l)}(V) = -1.229 \quad (3-26)$$

3.3 Énergie chimique d'une réaction

3.3.1 Généralités

La tension réversible dépend de la température ainsi que de la pression d'opération et de la concentration de l'électrolyte. Dans le domaine chimique, un potentiel de réaction peut être divisé en deux parties. La première partie fait référence à $\Delta G_{(T,l)}$. Pour le deuxième terme, il s'agit d'ajouter et de décrire l'effet de la pression et de la concentration de l'électrolyte sur cette tension. L'équation 3-27 montre l'expression générale pour les systèmes électrochimiques.

$$\Delta G_{(T,P)} \left(\frac{J}{mole} \right) = \Delta G_{(T,l)} + RT \ln(Q) \quad (3-27)$$

Où R est la constante universelle d'un gaz parfait ; $R=8.315 \text{ JK}^{-1} \text{ mole}^{-1}$. En termes d'un système REDOX, la variable Q peut être définie par :

$$Q = \frac{\prod_{k=l}^n a_j(\text{oxydation})^\alpha}{\prod_{k=l}^n a_i(\text{réduction})^\beta} \quad (3-28)$$

L'énergie de Gibbs pour l'électrolyse de l'eau est présentée dans l'équation suivante.

$$\Delta G_{(T,P)} \left(\frac{J}{mole} \right) = \Delta G_{(T,l)} + RT \ln \left(\frac{a_{(H_2)} a_{(O_2)}^{\frac{1}{2}}}{a_{(H_2O)}} \right) \quad (3-29)$$

L'activité de chaque espèce est mise en relation avec sa pression partielle. Pour l'eau

La figure 3-2 montre la dépendance thermique de l'équation 3-40 à pression atmosphérique et une concentration de KOH de 30 w.t%, une fois que l'équation 3-41 a été introduite. Finalement, l'équation qui décrit la tension théorique est :

$$E_{th(T,C,P)}(V) = 1.5184 - 1.5421e^{-3}T + 9.523e^{-5}T\ln(T) + 9.84e^{-8}T^2 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(P - p_{H_2O}^*)^{\frac{3}{2}}}{\frac{p_{H_2O}^*}{p_{H_2O}^0}} \right] \quad (3-42)$$

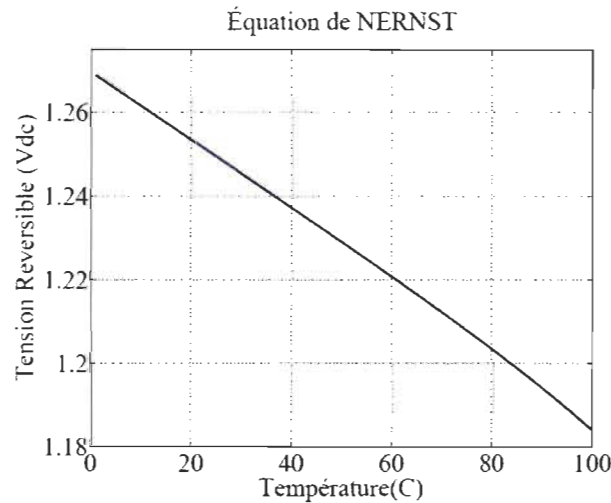


Figure 3-2 Tension Réversible dans la plage de température 0-100 °C.

3.3.2.1 Variation de température

La dépendance thermique de la tension théorique de l'électrolyse de l'eau en utilisant 30 w.t.% de KOH à pression atmosphérique est présentée dans la figure 3-3. Cette tension de référence est indépendante du courant d'opération de cellules; la température affecte de manière favorable la demande d'énergie de la réaction ce qui se manifeste dans une diminution de la tension théorique lorsque la température d'opération augmente.

3.3.2.1 Variation de pression

L'impact de la pression sur la tension théorique est présenté dans la figure 3-4. Il en sort de cette évolution qu'une augmentation de la pression P d'opération impose une

croissance de la quantité d'énergie impliquant une augmentation dans la tension théorique par cellule alcaline.

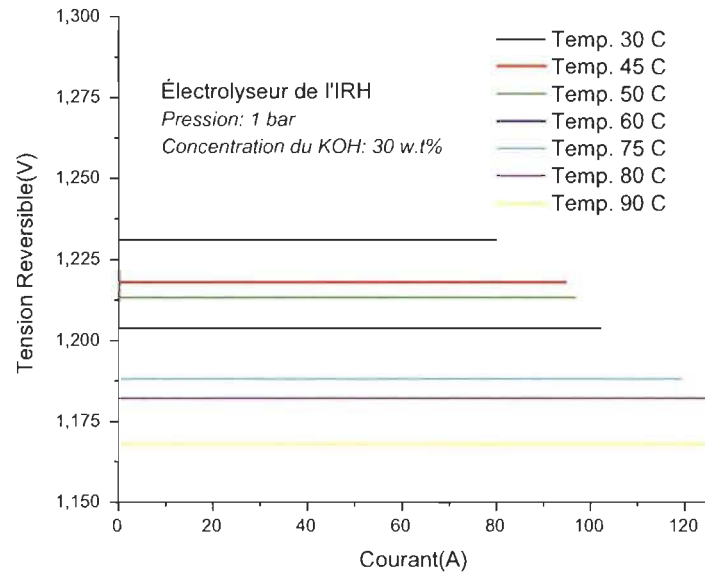


Figure 3-3 Tension réversible à plusieurs températures d'opération

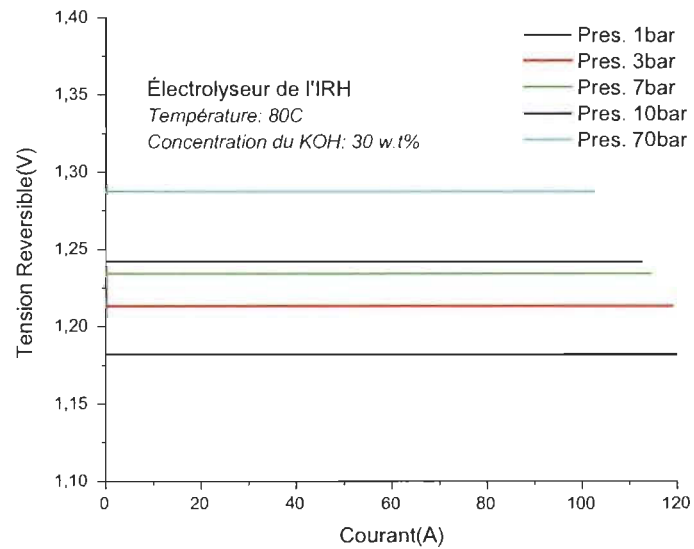


Figure 3-4 Tension réversible à plusieurs pressions d'opération

3.3.2.1 Variation de la concentration

La concentration de l'électrolyte, dans ce cas en particulier du KOH a une influence de manière proportionnelle sur la tension théorique, une basse concentration définit une tension d'opération plus basse mais aussi une limitation dans la pression d'opération; comme il est présenté dans la figure 3-5.

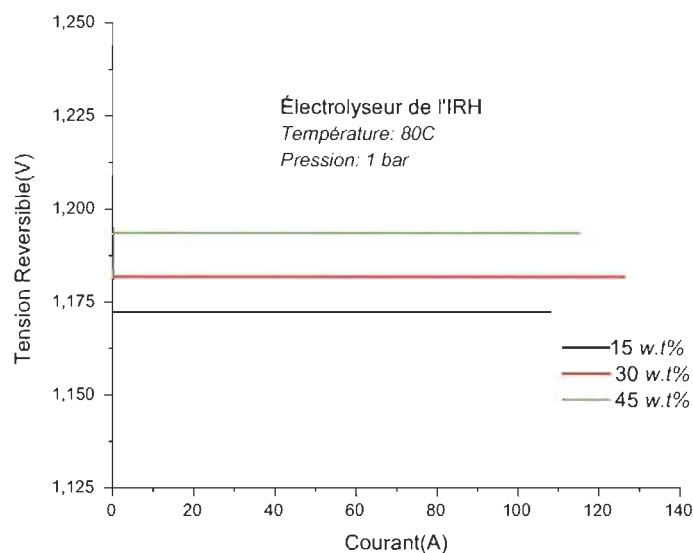


Figure 3-5 Tension réversible à plusieurs concentrations d'opération

3.4 Électrolyte

Le but d'utiliser une solution électrolytique est de permettre la diminution de la résistivité ionique de la solution contenant de l'eau. Cette solution est placée entre les électrodes au sein des cellules alcalines. La plupart des électrolyseurs alcalins sur le marché, en incluant celui de l'IRH, travaillent dans une plage de température entre 0-100°C [12]. Il est évident que selon le bilan énergétique décrit dans ce chapitre, travailler à une haute température est plus efficace en termes de demande électrique. Par contre, il y a des composants des cellules alcalins qui ne fonctionnent pas correctement au-dessus de 100°C. De ce fait, la restriction faite dans la proposition du modèle développé dans le cadre de ce projet de maîtrise est justifiée.

3.4.1 Concentration

La concentration de la solution contenant l'électrolyte est exprimée couramment en pourcentage massique (w.t%).

En électrochimie, la molarité (m) [$mole/L$] est la nomenclature la plus utilisée dans l'étude de la conductivité ionique des électrolytes. La conversion d'une concentration en w.t.% vers une expression en masse m peut être effectuée en utilisant l'expression suivante [26] :

$$m \left(\frac{mole}{L} \right) = \frac{w.t.\% \rho}{100 M_{KOH}} \quad (3-43)$$

Où ρ est la masse volumique [kg/m^3] de la solution électrolytique mélangée et M_{KOH} [$g/mole$] est la masse molaire de l'électrolyte KOH et est égale à $M_{KOH}=56.10$.

3.4.2 Masse volumique de l'électrolyte

La masse volumique ρ [kg/m^3] de l'électrolyte présente une forte dépendance thermique. La concentration w.t.% de l'électrolyte affecte également la valeur de la masse volumique de la solution à une température donnée. L'équation 3-44 a été proposée par [26] dans le but de modéliser la masse volumique de solutions électrolytiques. Le coefficient A représente la variation due à la température de la solution.

$$\rho \left(\frac{kg}{m^3} \right) = A_{(T)} e^{0.0086 w.t.\%} \quad (3-44)$$

Les valeurs reportées [26] du coefficient A en fonction de la température pour le KOH en solution et une corrélation proposée décrivant l'évolution thermique de A , sont présentées dans la figure 3-6.

Les données publiées du coefficient A pour certaines températures et ceux qui ont été estimées en utilisant la corrélation présentée dans la figure 3-6, sont montrées dans le tableau 3-2.

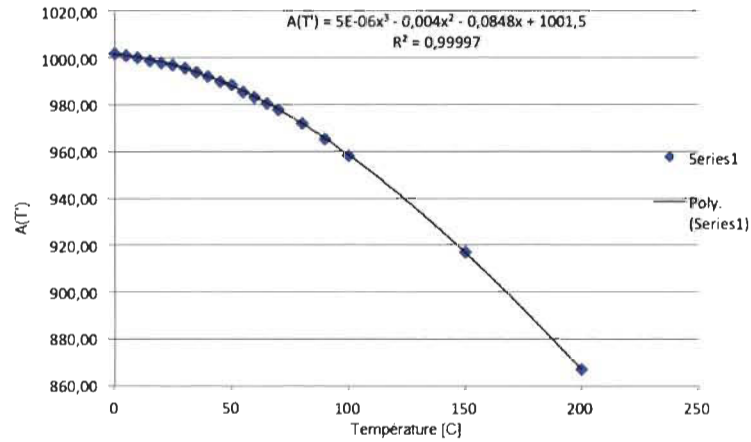


Figure 3-6 Correlation de la masse volumique du KOH en fonction de la température

Tableau 3-2 Relation entre la masse volumique du KOH et la température

| T' | Coeff. A |
|-----|----------|
| 0 | 1001.90 |
| 5 | 1001.00 |
| 10 | 1000.00 |
| 15 | 999.06 |
| 20 | 998.15 |
| 25 | 997.03 |
| 30 | 995.75 |
| 35 | 994.05 |
| 40 | 992.07 |
| 45 | 990.16 |
| 50 | 988.45 |
| 55 | 985.66 |
| 60 | 983.20 |
| 65 | 980.66 |
| 70 | 977.88 |
| 80 | 971.89 |
| 90 | 965.43 |
| 100 | 958.35 |

En introduisant la corrélation de $A(T)$ dans l'équation 3-44, on obtient

$$\rho \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) = (5\text{E-}06T'^3 - 0,004T'^2 - 0,0848T' + 1001,5) e^{0,0086 w.t.\%} \quad (3-45)$$

Cette dernière est utilisable pour trouver la masse volumique du KOH à partir d'une concentration donnée en w.t.% pour une plage de température entre 0-200°C. Le tableau 3-3 présente quelques estimations de la masse volumique de l'électrolyte pour différentes concentrations et températures.

Tableau 3-3 Masse volumique du KOH à différentes concentrations

| Masse Volumique (kg/m ³) | | | | | |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| T' | 15 w.t.% | 20 w.t.% | 25 w.t.% | 30 w.t.% | 35 w.t.% |
| 0 | 1139.74 | 1189.82 | 1242.09 | 1297 | 1353.64 |
| 5 | 1138.90 | 1188.94 | 1241.18 | 1296 | 1352.64 |
| 10 | 1137.95 | 1187.95 | 1240.14 | 1295 | 1351.52 |
| 15 | 1136.87 | 1186.82 | 1238.97 | 1293 | 1350.24 |
| 20 | 1135.65 | 1185.54 | 1237.64 | 1292 | 1348.78 |
| 25 | 1134.26 | 1184.10 | 1236.13 | 1290 | 1347.14 |
| 30 | 1132.71 | 1182.48 | 1234.43 | 1289 | 1345.29 |
| 35 | 1130.97 | 1180.67 | 1232.54 | 1287 | 1343.23 |
| 40 | 1129.06 | 1178.67 | 1230.46 | 1285 | 1340.96 |
| 45 | 1126.97 | 1176.49 | 1228.18 | 1282 | 1338.48 |
| 50 | 1124.70 | 1174.11 | 1225.70 | 1280 | 1335.78 |
| 55 | 1122.26 | 1171.57 | 1223.04 | 1277 | 1332.88 |
| 60 | 1119.66 | 1168.85 | 1220.21 | 1274 | 1329.79 |
| 65 | 1116.91 | 1165.98 | 1217.21 | 1271 | 1326.53 |
| 70 | 1114.03 | 1162.98 | 1214.08 | 1267 | 1323.11 |
| 80 | 1107.97 | 1156.66 | 1207.48 | 1261 | 1315.92 |
| 90 | 1101.69 | 1150.09 | 1200.63 | 1253 | 1308.45 |
| 100 | 1095.44 | 1143.57 | 1193.81 | 1246 | 1301.03 |

Afin de valider l'estimation de la masse volumique de la solution contenant le KOH utilisée dans ce modèle, une comparaison avec plusieurs données a été effectuée. Les données utilisées pour réaliser la comparaison ont été extraites des tableaux JANAF et de

[27]. Le tableau 3-4 présente les différentes valeurs de la masse volumique listées selon les trois estimations.

Tableau 3-4 Comparaison de la masse volumique du KOH calculée avec certaines références.

| Masse Volumique [kg/m ³] | | | |
|--------------------------------------|-------------------|-------------|-------------|
| T' | ρ (calculée) | ρ [27] | ρ [28] |
| 0 | 1297 | 1298 | 1298.4 |
| 5 | 1296 | 1297 | - |
| 10 | 1295 | 1296 | 1293.18 |
| 15 | 1293 | 1295 | - |
| 20 | 1292 | 1294 | 1287.99 |
| 25 | 1290 | 1292 | - |
| 30 | 1277 | 1290 | 1282.8 |
| 35 | 1287 | 1288 | - |
| 40 | 1285 | 1285 | 1277.58 |
| 45 | 1282 | 1282 | - |
| 50 | 1280 | 1279 | 1272.17 |
| 55 | 1277 | 1276 | - |
| 60 | 1274 | 1273 | 1266.53 |
| 65 | 1271 | 1269 | - |
| 70 | 1267 | 1265 | 1260.54 |
| 80 | 1261 | 1257 | - |
| 90 | 1253 | 1249 | - |
| 100 | 1246 | 1239 | - |

L'équation 3-43 et l'équation 3-45 ont été combinées afin de calculer la molarité du KOH à 30 w.t.% pour plusieurs températures. La molarité calculée est présente avec celle publiée dans [29] dans le tableau 3-5 pour certaines températures.

Tableau 3-5 Molarité du KOH à 30 w.t% en fonction de la température

| T° | <i>m</i> (calculée) | <i>m</i> [29] |
|-----|---------------------|---------------|
| 0 | 6.9340 | 6.9411 |
| 5 | 6.9289 | 6.9358 |
| 10 | 6.9231 | 6.9304 |
| 15 | 6.9165 | 6.9251 |
| 20 | 6.9091 | 6.9197 |
| 25 | 6.9007 | 6.9090 |
| 30 | 6.8912 | 6.8983 |
| 35 | 6.8807 | 6.8876 |
| 40 | 6.8690 | 6.8716 |
| 45 | 6.8563 | 6.8555 |
| 50 | 6.8425 | 6.8395 |
| 55 | 6.8276 | 6.8235 |
| 60 | 6.8118 | 6.8074 |
| 65 | 6.7951 | 6.7860 |
| 70 | 6.7776 | 6.7646 |
| 80 | 6.7407 | 6.7219 |
| 90 | 6.7025 | 6.6791 |
| 100 | 6.6645 | 6.6256 |

3.4.3 Conductivité du KOH

L'estimation de la conductivité spécifique du KOH (σ_{KOH}) [S/cm] en fonction de la concentration molaire *m* et de la température *T* a été publiée dans les travaux de [26] et [29]. Les corrélations proposées pour représenter la conductivité ionique ont été faites à partir de données expérimentales malgré qu'elles restent des approximations. La première des corrélations a été proposée par [26] et est donnée par :

$$\sigma_{KOH} \left(\frac{S}{cm} \right) = -2.041m - 0.0028m^2 + 0.005332mT + 207.2 \frac{m}{T} + 0.001043m^3 - 0.0000003m^2T^2 \quad (3-46)$$

La deuxième proposition a été publiée par [29] et est représentée par :

$$\sigma_{KOH} \left(\frac{S}{cm} \right) = -0.00342000614 + 1.19699771e^{-5}T^2 - 1.17298091m - 0.00516794041m^2 + 0.00328292638mT + 119.604837 \frac{m}{T} + 0.000624311676m^3 - 1.88320099 \times 10^{-7} m^2 T^2 \quad (3-47)$$

Tableau 3-6 σ_{KOH} en fonction de la température pour 30 w.t.%

| Température | | m | m | σ_{KOH} | σ_{KOH} |
|-------------|-----|------------|------|----------------|----------------|
| T | T' | (calculée) | [28] | (calculée) | [29] |
| 273.15 | 0 | 6.93 | 6.94 | 0.3637 | 0.3636 |
| 278.15 | 5 | 6.93 | 6.94 | 0.4140 | 0.4139 |
| 283.15 | 10 | 6.92 | 6.93 | 0.4663 | 0.4662 |
| 288.15 | 15 | 6.92 | 6.93 | 0.5205 | 0.5204 |
| 293.15 | 20 | 6.91 | 6.92 | 0.5767 | 0.5766 |
| 298.15 | 25 | 6.90 | 6.91 | 0.6346 | 0.6345 |
| 303.15 | 30 | 6.83 | 6.90 | 0.6944 | 0.6941 |
| 308.15 | 35 | 6.88 | 6.89 | 0.7553 | 0.7553 |
| 313.15 | 40 | 6.87 | 6.87 | 0.8180 | 0.8180 |
| 318.15 | 45 | 6.86 | 6.86 | 0.8821 | 0.8821 |
| 323.15 | 50 | 6.84 | 6.84 | 0.9476 | 0.9476 |
| 328.15 | 55 | 6.83 | 6.82 | 1.0144 | 1.0143 |
| 333.15 | 60 | 6.81 | 6.81 | 1.0824 | 1.0823 |
| 343.15 | 70 | 6.78 | 6.76 | 1.2218 | 1.2216 |
| 353.15 | 80 | 6.74 | 6.72 | 1.3655 | 1.3650 |
| 363.15 | 90 | 6.70 | 6.68 | 1.5130 | 1.5123 |
| 373.15 | 100 | 6.66 | 6.63 | 1.6641 | 1.6627 |

Cependant, dans ce travail de maîtrise, la corrélation réalisée et publié par [26] a été choisie dans le but de modéliser la variation de la σ_{KOH} . Une estimation de la conductivité σ_{KOH} a été faite pour plusieurs concentrations et températures et une comparaison avec des données publiées dans [29] a été réalisée. Cette dernière est classée par concentration comme dans le tableau 3-6 pour 30 w.t.%, le tableau 3-7 pour 35 w.t.% et le tableau 3-8 pour 25 w.t.%.

Tableau 3-7 σ_{KOH} en fonction de la température pour 35 w.t.%

| T | T' | m (calculée) | σ_{KOH} (m calculée) |
|--------|-----|----------------|--------------------------------|
| 273.15 | 0 | 8.45 | 0.329 |
| 278.15 | 5 | 8.44 | 0.380 |
| 283.15 | 10 | 8.43 | 0.434 |
| 288.15 | 15 | 8.42 | 0.490 |
| 293.15 | 20 | 8.41 | 0.547 |
| 298.15 | 25 | 8.40 | 0.607 |
| 303.15 | 30 | 8.39 | 0.669 |
| 308.15 | 35 | 8.38 | 0.732 |
| 313.15 | 40 | 8.37 | 0.797 |
| 318.15 | 45 | 8.35 | 0.864 |
| 323.15 | 50 | 8.33 | 0.932 |
| 328.15 | 55 | 8.32 | 1.001 |
| 333.15 | 60 | 8.30 | 1.072 |
| 338.15 | 65 | 8.28 | 1.144 |
| 343.15 | 70 | 8.25 | 1.218 |
| 353.15 | 80 | 8.21 | 1.368 |
| 363.15 | 90 | 8.16 | 1.522 |
| 373.15 | 100 | 8.12 | 1.680 |

Tableau 3-8 σ_{KOH} en fonction de la température pour 25 w.t.%

| T | T' | m (calculée) | σ_{KOH} (m) |
|--------|----|----------------|------------------------|
| 273.15 | 0 | 5.54 | 0.371 |
| 278.15 | 5 | 5.53 | 0.418 |
| 283.15 | 10 | 5.53 | 0.467 |
| 288.15 | 15 | 5.52 | 0.518 |
| 293.15 | 20 | 5.52 | 0.570 |
| 298.15 | 25 | 5.51 | 0.624 |
| 303.15 | 30 | 5.50 | 0.680 |
| 308.15 | 35 | 5.49 | 0.736 |
| 313.15 | 40 | 5.48 | 0.795 |
| 318.15 | 45 | 5.47 | 0.854 |
| 323.15 | 50 | 5.46 | 0.915 |
| 328.15 | 55 | 5.45 | 0.977 |

| | | | |
|--------|-----|------|-------|
| 333.15 | 60 | 5.44 | 1.040 |
| 338.15 | 65 | 5.42 | 1.104 |
| 343.15 | 70 | 5.41 | 1.169 |
| 353.15 | 80 | 5.38 | 1.302 |
| 363.15 | 90 | 5.35 | 1.438 |
| 373.15 | 100 | 5.32 | 1.578 |

La conductivité la plus élevée est trouvée pour une concentration de 30 w.t.%. Une étude plus approfondie est présentée ici afin d'analyser l'impact de la conductivité par rapport aux paramètres d'opération.

3.4.3.1 Impact de la température

La température affecte de manière positive la conductivité σ_{KOH} : une augmentation de la température de la solution engendre une croissance de la conductivité, donc une diminution dans la résistivité et la surtension générée par cet élément. La figure 3-7 présente une comparaison entre plusieurs solutions électrolytiques à différentes concentrations en fonction de la température. Il en sort de cette figure que la conductivité la plus élevée reste toujours autour de 30 w.t.%.

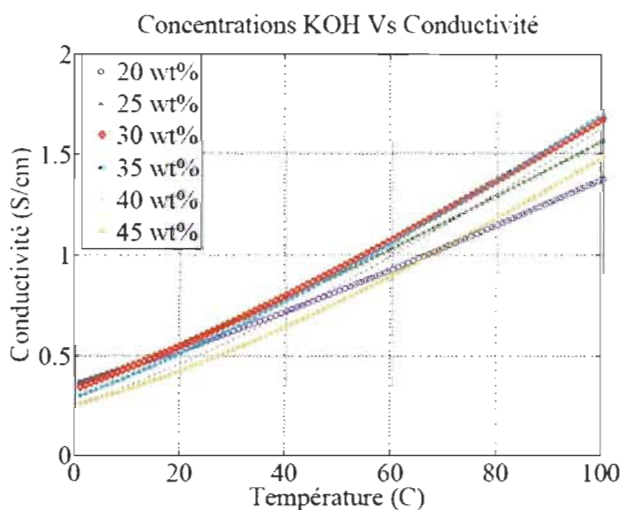


Figure 3-7 Comparaison entre l'évolution thermique de la conductivité du KOH

L'effet apporté par la variation de la concentration sur la conductivité σ_{KOH} est présenté dans la figure 3-8. Ce comportement présente un pic constant pour les concentrations placées entre 30-33 w.t.% pour une plage de température donnée entre 0-100 °C.

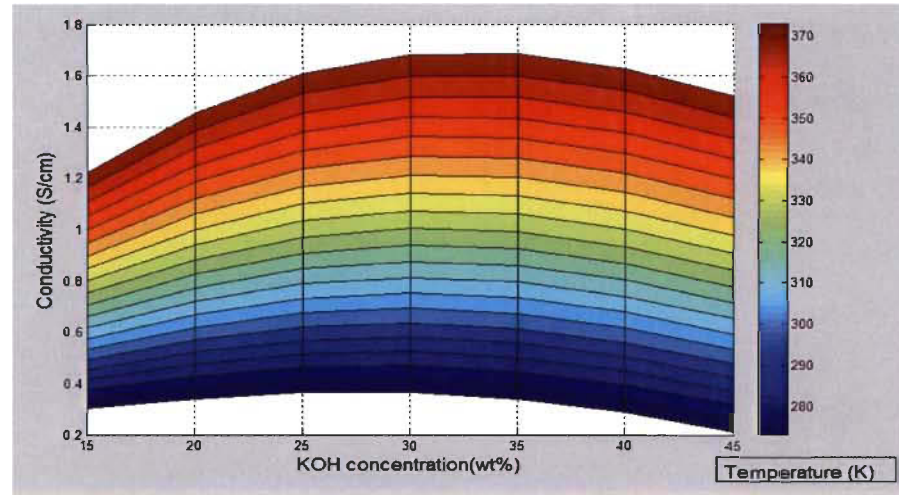


Figure 3-8 Comparaison entre l'évolution en concentration de la conductivité du KOH à plusieurs températures

Les effets thermiques et de concentrations sont regroupés dans la figure 3-9.

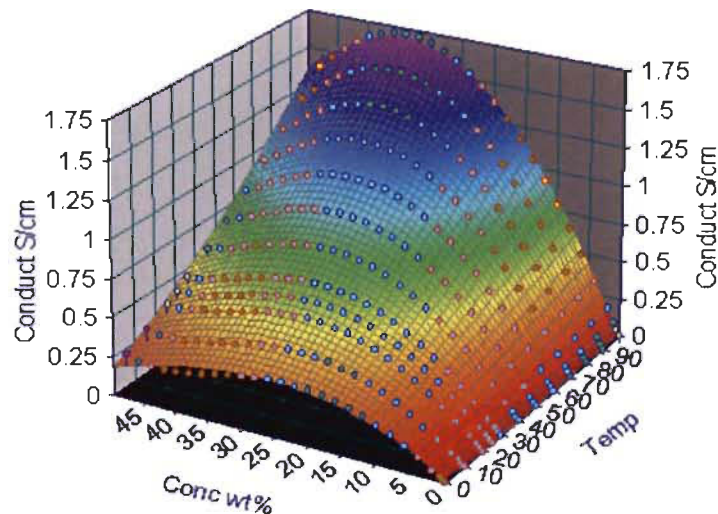


Figure 3-9 La σ_{KOH} en fonction de la concentration et de la température.

3.4.4 Résistance de l'électrolyte

Au sein d'une cellule alcaline, la résistance due à la solution contenant l'électrolyte peut être calculée en utilisant l'équation..

$$R_{KOH}(\Omega) = \frac{1}{\sigma_{KOH}} \left(\frac{d_{am}}{S_a} + \frac{d_{cm}}{S_c} \right) \quad (3-48)$$

Où, d_{am} est défini comme la distance entre l'anode et la membrane, d_{cm} est la distance entre la cathode et la membrane, ces deux dernières en cm. La surface des électrodes est définie comme S_a pour l'anode et S_c pour la cathode, ces deux surface en cm^2 .

3.4.5 Impact des bulles dans l'électrolyte

Le gaz d'hydrogène est produit au sein de l'électrolyte au voisinage immédiat de l'électrode. Celle-ci retient la bulle d'hydrogène ainsi formée jusqu'à ce qu'elle atteigne une taille critique lui permettant de quitter la surface de l'électrode et vaincre de ce fait la tension superficielle. De ce fait la production d'hydrogène s'accompagne par une production de bulles modifiant la nature de l'électrolyte et produisant le mouvement local de l'électrolyte par effet d'adhérence à la phase gazeuse. La complexité de ce phénomène a suscité de nombreuses études de la part de la communauté scientifique. Dans ce qui suit, nous allons en présenter quelques-unes afin d'illustrer l'importance de l'effet (voir figure 3-10). Le bullage est plus intense au niveau de la cathode puisque c'est le lieu de production de l'hydrogène en comparaison avec les bulles d'oxygène produites au voisinage de l'anode.

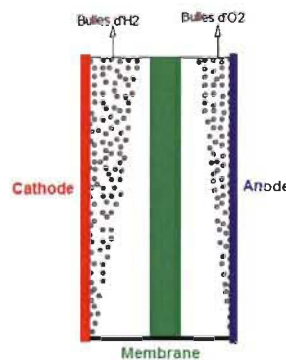


Figure 3-10 Évolution spatiale des bulles d'hydrogène et d'oxygène

L'évolution comparée de la conductivité électrique relative en fonction du taux de vide (ε) (présence d'un gaz au sein d'une solution) est modélisée par plusieurs auteurs [30] et présentée dans la figure 3-11. La conductivité électrique relative de l'électrolyte (σ) décroît fortement avec le taux de présence local de vide et, de ce fait, par la production d'hydrogène et d'oxygène.

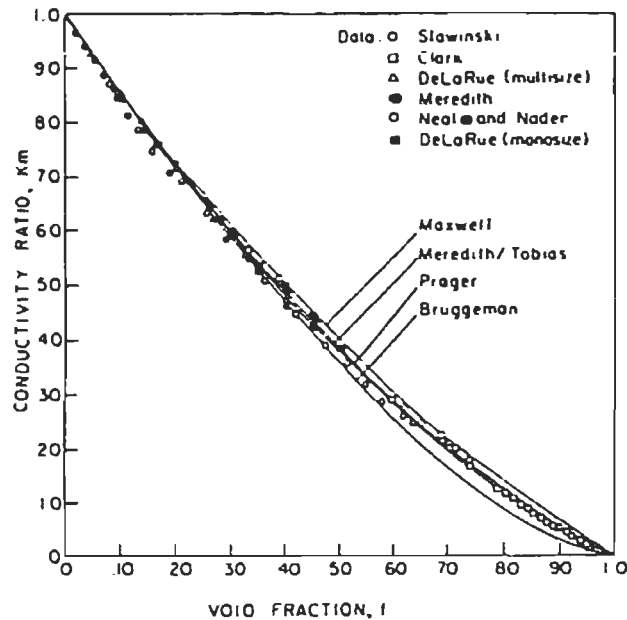


Figure 3-11 Évolution de la conductivité relative de l'électrolyte [30]

Le rapport (f ou km) entre la conductivité σ_{KOH} , et la conductivité en tenant compte de l'effet de bullage ($\sigma_{KOH-\varepsilon}$), est défini par :

$$f = \frac{\sigma_{KOH-\varepsilon}}{\sigma_{KOH}} \quad (3-49)$$

Ce rapport a été largement étudié pendant les dernières années [30]. Plusieurs modélisations ont été proposées dans le but de trouver f . Le tableau 3-9 présente une liste de modèles proposés pour définir ce rapport.

Après une étude bibliographique assez étendue sur l'effet de bulles causant une croissance dans la résistivité ionique de l'électrolyte, nous avons conclu que l'approche proposée par Brugmann était la meilleure dans notre cas.

$$\frac{\sigma_{KOH-\varepsilon}}{\sigma_{KOH}} = (1-\varepsilon)^{\frac{3}{2}} \quad (3-50)$$

Tableau 3-9 Évolution de la conductivité électrique relative f en fonction du coefficient ε

| Auteurs | Corrélation | Équation |
|-----------------------|---|----------|
| Maxwell [30] | $f = \frac{(1-\varepsilon)}{(1+\varepsilon/2)}$ | (3-51) |
| Prager [30] | $f = 1 - 1.5\varepsilon + 0.5\varepsilon^2$ | (3-52) |
| Chiew and Glandt [30] | $f = \frac{(1-f-0.162\varepsilon^2-0.241\varepsilon^3)}{(1+\varepsilon/2)}$ | (3-53) |
| Brugmann [30] | $f = (1-\varepsilon)^{\frac{3}{2}}$ | (3-54) |
| Jeffery [30] | $f(\varepsilon) = 1 - 1.5\varepsilon + 0.588\varepsilon^2$ | (3-55) |

Donc, le rapport entre la résistance du KOH sans et avec le bullage est:

$$\frac{R_{KOH-\varepsilon}}{R_{KOH}} = \left(\frac{1}{(1-\varepsilon)^{3/2}} \right) \quad (3-56)$$

La définition de la résistance finale en incluant l'impact de ε est donnée par :

$$R_{KOH-\varepsilon}(\Omega) = R_{KOH} \left(\frac{1}{(1-\varepsilon)^{3/2}} \right) \quad (3-57)$$

3.5 Membrane

3.5.1 Généralités

La résistance de la membrane dépend de la tortuosité des matériaux utilisés. La membrane empêche que l'oxygène et l'hydrogène se mélangent. L'amiante a été utilisé comme membrane dans l'électrolyseur alcalin depuis les premiers modèles [31]. Ce matériau présente des problèmes au-dessus de 100°C [10 et 11]. Il faut aussi souligner que les fibres de ce matériau sont néfastes pour le système respiratoire humain : pour ceci il

n'est plus conseillé de l'utiliser. Dans le but de proposer un nouveau matériel, plusieurs travaux ont été faits en évaluant des membranes organiques et non-organiques [11 et 10]. Plusieurs efforts ont été réalisés afin d'utiliser le Nafion comme séparateur : le Nafion est la membrane utilisée dans la technologie PEM. La résistivité du Nafion dans une solution alcaline (KOH) est très élevée [32], ce qui rend impossible son utilisation dans les cellules alcalines car la surtension générée est élevée. Des matériaux comme l'oxyde de nickel (NiO) [33], I.M.E (inorganic membrane electrolyte) [34] et le Zirfon [35] sont utilisés pour un séparateur. Parmi toutes les différentes surtensions, celle générée par la membrane (utilisée) dans la cellule alcaline est la plus petite. La température d'opération des membranes actuelles reste encore une contrainte à surmonter. Le tableau 3-10 présente certaines données sur les membranes les plus utilisées dans le domaine de l'électrolyse de l'eau.

Tableau 3-10 Différentes membranes utilisées dans les cellules alcalines.

| Matériau | Épaisseur (mm) | T' | R (ionique) | KOH (w.t%) |
|--------------------|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------------------|
| Polyantomonic Acid | 0.3-0.4 | - | - | - |
| Zirfon | 0.2 | 30 | 0.001 ohm-cm ² | - |
| Zirfon | 0.3 | 30 | 0.007 ohm-cm ² | 31 |
| Zirfon | 0.45 | 30 | - | - |
| Zirfon | 0.5 | 30 | - | 30 |
| NiO | 0.6 | 30 | 0.011 ohm-cm ² | 31 |
| Asbestos | 0.55 | 100 | 0.4 ohm-cm ² | 30 |
| Asbestos | - | 90 | 0.5 ohm-cm ² | 30 |
| Nafion115 | 0.12 | 95 | 17 ohm-cm ² | - |
| Nafion110 | 0.25 | 95 | 22 ohm-cm ² | - |
| Nafion120 | 0.25 | 95 | 46 ohm-cm ² | - |

3.5.2 Conductivité électrique

Afin de trouver la conductivité électrique du NiO et du Zirfon, une étude bibliographique a été effectuée. Il en sort de cette étude les corrélations suivantes :

La résistance une membrane à base de Zirfon d'une épaisseur de 0.5mm, peut être calculée en utilisant l'équation 3-58. Cette dernière est une fonction de la température T et de la surface de la membrane sm (cm).

$$R_{zirfon}(\Omega) = \frac{0.060 + 80e^{\frac{T}{50}}}{10000sm} \quad (3-58)$$

Pour les membranes faites de NiO, leur conductivité peut être estimée par l'équation suivante comme une fonction de la température :

$$\sigma_{NiO} \left(\frac{S}{cm} \right) = 10 - 0.0525T + 0.00007T^2 \quad (3-59)$$

La résistance de cette dernière est calculée en utilisant l'équation 3-60. Dans cette dernière l'épaisseur de la membrane (em) ainsi que sa surface (sm) interviennent.

$$R_{NiO}(\Omega) = \frac{1}{\sigma_{NiO}} \left(\frac{em}{sm} \right) \quad (3-60)$$

3.6 Électrodes

Les électrodes sont constituées de deux différentes parties. La première de ces parties est dédiée à la plaque de métal où les branchements électriques sont faits et aussi où la couche catalytique est déposée. Cette partie tient une épaisseur ($L_{a,c}$) et une surface ($S_{a,c}$). Le choix du métal est fait toujours en fonction d'avoir une bonne conductivité électrique ainsi qu'une haute résistance à la corrosion.

La deuxième partie composant l'électrode est le catalyseur, celle-ci sera traitée postérieurement.

3.6.1 Conductivité électrique

La conductivité des métaux est normalement calculée comme une fonction dépendant de la température. La formule utilisée pour ceci est présentée comme suit :

$$\sigma_{elec} \left(\frac{S}{cm} \right) = \frac{1}{\rho_0 (1 + a(T - T_*))} \quad (3-61)$$

Où ρ_0 (Ω -cm) est la résistivité du métal utilisé dans la fabrication de l'électrode et T_* est la température de référence donnée par le fabricant, et a est une constante.

Les matériaux les plus utilisés dans le domaine des électrolyseurs alcalins sont le nickel (Ni), le fer (Fe) et le platine (Pt). Ce dernier présente les meilleures caractéristiques électrochimiques servant comme catalyseur en même temps, mais il reste le plus cher des matériaux à être utilisés. Son utilisation n'est donc pas très fréquente dans le domaine alcalin. Les corrélations suivantes ont été proposées à l'aide des données obtenues dans MATWEB® et COMSOL/MULTIPHYSICS® pour la conductivité électrique [S/m] des métaux cités ci-dessus.

$$\sigma_{Ni} \left(\frac{S}{m} \right) = 60000000 - 279650T + 532T^2 - 0.38057T^3 \quad (3-62)$$

$$\sigma_{Fe} \left(\frac{S}{m} \right) = 65000000 - 357000T + 760T^2 - 0.58405T^3 \quad (3-63)$$

$$\sigma_{Pt} \left(\frac{S}{m} \right) = 33000000 - 150000T + 292T^2 - 0.20775T^3 \quad (3-64)$$

Dans ce travail de recherche, on néglige l'apport résistif donné par le catalyseur de chaque électrode; la figure 3-12 présente la conductivité électrique du Ni, du Fe et du Pt. L'équation 3-65 est une relation permettant de calculer la résistance électrique de l'électrode en fonction de ses dimensions et de ses propriétés électriques.

$$R_{a,c} (\Omega) = \frac{1}{\sigma_{matériau}} \left(\frac{L_{a,c}}{S_{a,c}} \right) \quad (3-65)$$

Où L_a est la hauteur de l'anode en cm et L_c est celle de la cathode également en cm.

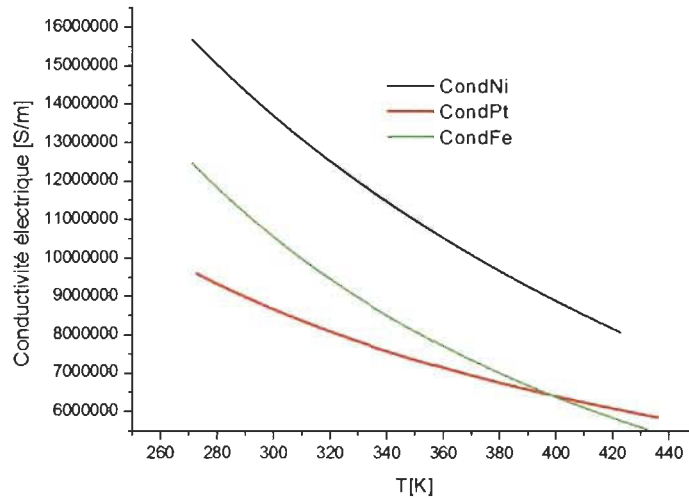


Figure 3-12 Conductivité électrique des différents métaux utilisés comme électrodes

3.6.2 Surtension d'activation : approximation de Tafel

Le comportement des électrodes dépend de la nature des matériaux et de l'électrolyte utilisés. Les surtensions d'activation sur les surfaces de la cathode et de l'anode sont des phénomènes propres à la formation d'hydrogène et d'oxygène autour de ces surfaces. Ces surtensions sont mises en relation avec la vitesse de chaque réaction qui dépend de l'évolution de la formation d'hydrogène et d'oxygène. Chaque surtension peut être caractérisée en fonction de la densité de courant et du coefficient de transfert de chaque électrode. Il existe un rapport entre le logarithme de la densité du courant et la surtension. L'équation 3-66 est connue comme l'équation de Butler-Vollmer. Cette dernière définit un rapport électrochimique entre le courant électrique et le potentiel d'une électrode.

$$J \left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right) = J_0 \left[e^{\left(\frac{nF\alpha}{RT} V_{act} \right)} - e^{\left(\frac{nF(1-\alpha)}{RT} V_{act} \right)} \right] \quad (3-66)$$

Où J est la densité de courant de l'électrode en (mA/cm^2) , V_{act} est la surtension d'activation en V, la densité de courant d'échange (J_0) en (mA/cm^2) et le coefficient de transfert (α). Ceux deux derniers, sont des paramètres électrochimiques de l'électrode.

Lorsque la valeur de la densité de courant d'échange est grande (matériel choisi), la réaction se fait de manière plus rapide (formation d'hydrogène ou d'oxygène) et la surtension sera petite. Dans le processus de l'électrolyse alcaline, il est fortement conseillé

de travailler avec des matériaux qui ont une grande densité de courant. La surface des électrodes sera donc plus active. En simplifiant l'équation 3-66, pour certaines conditions, on aboutit à l'équation de Tafel de forme logarithmique à base 10.

$$V_{act} (V) = 2.3023 \frac{RT}{nF\alpha} \log \left(\frac{J}{J_0} \right) \quad (3-67)$$

Le coefficient de transfert (α) et la densité de courant d'échange (J_0) sont les paramètres électrochimiques des électrodes. La pente de Tafel est déterminée par l'équation 3-68.

$$b = \frac{2.303RT}{F\alpha} \quad (3-68)$$

La surtension d'activation à l'anode est plus importante qu'à la cathode et, de ce fait, c'est le lieu de la réaction limitante de l'électrolyse. Coefficient de transfert et Densité du courant d'échange

α fait référence à la vitesse de la réaction électrochimique alors que J_0 est un paramètre déterminant l'activation de l'électrode. Ces paramètres ont une évolution qui dépend du choix de matériaux, de la température d'opération ainsi que du type d'électrolyte choisi et de sa concentration même. Le tableau 3-11 présente une recompilation de données expérimentales trouvées après une étude bibliographique approfondie.

Par exemple, le nickel (Ni) à 99.99% de pureté a été choisi comme catalyseur (anode et cathode). Une concentration de 30 w.t.% a été fixée et la température a été laissée ouverte comme paramètre de variation. Il en sort de cette étude bibliographique sur le Ni les corrélations suivantes :

$$\alpha_c = 0.1175 + 0.00095T \quad (3-69)$$

$$\alpha_a = 0.07835 + 0.001T \quad (3-70)$$

$$J_{o-c} \left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right) = 13.72491 - 0.09055T + 0.000152T^2 \quad (3-71)$$

$$J_{o-a} \left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right) = 30.4 - 0.206T + 0.00035T^2 \quad (3-72)$$

Tableau 3-11 Propriétés des plusieurs cathodes

| Catalyseur | T' | Élec | C | J [mA/cm ²] | Press [bar] | J ₀ [mA/cm ²]) | b (mV) | Ref |
|-----------------------|----|------|--------|----------------------------|----------------|--|-----------|------|
| Ni72-Fe1-Co27 | 25 | KOH | 0,5M | 135 | 1 | 0.0786 | 312 | [36] |
| Co72-P28 | | | | | 1 | 0.012 | 535 | |
| Ni40-Co23-P37 | | | | | 1 | 0.00203 | 637 | |
| Ni70-P30 | | | | | 1 | 0.0029 | 1,239 | |
| Ni (99,9%) | 28 | KOH | 30 wt% | 10 | 1 | 0.06 | 177 | [37] |
| | 52 | | 30 wt% | | 1 | 0.14 | 141 | |
| | 77 | | 30 wt% | | 1 | 0.41 | 111 | |
| Ni (99,9%) | 28 | | 30 wt% | 250 | 1 | 2.11 | 345 | |
| | 52 | | 30 wt% | | 1 | 4.44 | 304 | |
| | 77 | | 30 wt% | | 1 | 9.35 | 253 | |
| Ni78,47-S19,34-Co2,19 | 24 | KOH | 30 wt% | 120 | 1 | 5.74 | 258,24 | [38] |
| | 40 | | 30 wt% | | 1 | 13.15 | 262,63 | |
| | 60 | | 30 wt% | | 1 | 31.5 | 223,00 | |
| Ni | 24 | | 30 wt% | | 1 | 0.193 | 410,38 | |
| | 40 | | 30 wt% | | 1 | 0.498 | 372,30 | |
| | 60 | | 30 wt% | | 1 | 1.686 | 399,92 | |
| Ni81-S19 | 35 | NaOH | 28 wt% | 150 | 1 | 13.1 | 213 | [39] |
| | 50 | | | | 1 | 15.7 | 162 | |
| | 65 | | | | 1 | 21.4 | 115 | |
| | 80 | | | | 1 | 39.2 | 90 | |
| Fe | 80 | NaOH | 28 wt% | 150 | 1 | 1.7 | 390 | |
| Ni81-S19(La) | 35 | NaOH | 28 wt% | 150 | 1 | 15.3 | 195 | [40] |
| | 50 | | | | 1 | 18.8 | 140 | |
| | 65 | | | | 1 | 29.5 | 105 | |
| | 80 | | | | 1 | 44.1 | 76 | |
| Ni65,7-S29-Co5,3 | 35 | NaOH | 28 wt% | 150 | 1 | 17.5 | 180 | [41] |
| | 50 | | | | 1 | 22.8 | 125 | |
| | 65 | | | | 1 | 32.5 | 95 | |
| | 80 | | | | 1 | 50.1 | 70 | |
| Ni (99,99%) | 30 | KOH | 30 wt% | 250 | 1 | 0.0355 | 443 | [42] |
| | 50 | | | | 1 | 0.0447 | 416 | |
| | 70 | | | | 1 | 0.0708 | 367 | |
| Ni40-Mn150- | 30 | KOH | 30 wt% | 250 | 1 | 12.7 | 348 | |

| | | | | | | | | |
|------------------|-----|-----|--------|-----|-----|-------|------|------|
| Fe10 | 60 | | | | 1 | 0.6 | 410 | |
| | 80 | | | | 1 | 0.016 | 285 | |
| Ni100-Mn150-Fe10 | 30 | KOH | 30 wt% | 250 | 1 | 0.435 | 323 | |
| | 60 | | | | 1 | 11 | 305 | |
| | 80 | | | | 1 | 5 | 3700 | |
| Ni150-Mn50-Fe10 | 30 | KOH | 30 wt% | 250 | 1 | 16 | 300 | |
| | 60 | | | | 1 | 16.4 | 310 | |
| | 80 | | | | 1 | 40 | 190 | |
| Ni | 70 | KOH | 50 wt% | 100 | 2,5 | 0.48 | 377 | [43] |
| | 100 | | | | | 3.2 | 338 | |
| | 130 | | | | | 6.7 | 298 | |
| | 150 | | | | | 9.7 | 262 | |
| Ni-Fe | 70 | KOH | 50 wt% | 100 | 2,5 | 2.1 | 173 | |
| | 100 | | | | | 6 | 137 | |
| | 130 | | | | | 9.4 | 120 | |
| | 150 | | | | | 13 | 110 | |

En conclusion, l'évolution des surtensions liées à l'oxydation (formation d'oxygène) et à la réduction (formation d'hydrogène), sont des processus ayant des rapports avec les caractéristiques des électrodes, la température et la concentration de l'électrolyte. Ces surtensions sont de nature électrochimique et ne peuvent être modélisées par des résistances électriques. L'équation de Tafel décrit une relation linéaire entre la valeur de la surtension et le logarithme du courant d'opération. Dans cette caractérisation, la tension d'activation V_{act} est exprimée en fonction du coefficient de transfert α et de la densité du courant J de chaque électrode. Pour chaque électrode, le matériau utilisé, la concentration de l'électrolyte w.t.% et la température déterminent, la valeur de α . De l'autre côté, J varie en fonction du matériau et de la température.

3.6.3 Effet de bullage au sein de la paroi

Le recouvrement partiel ou quasi-total de la surface de l'électrode modifie considérablement la densité locale de courant J . Cette dernière est alors liée à la densité de courant moyenne i/S et au taux de recouvrement total des bulles θ (adhérées à l'anode et à la cathode) selon [44, 45, et 46]. À partir de cette modification, la valeur efficace de la densité de courant d'opération par électrode (J_{eff}) est définie par :

$$J_{eff} \left(\frac{A}{cm^2} \right) = \frac{i}{S(1-\theta)} \quad (3-73)$$

Où i représente le courant moyen et S (cm^2) la surface de l'électrode (soit S_a pour l'anode ou S_c pour la cathode). Cette relation montre que l'augmentation de la couverture de l'électrode par les bulles engendre un accroissement local de la densité de courant, bien que la densité de courant moyenne demeure constante. Cet accroissement est d'autant plus important lorsque le taux de recouvrement (θ) de l'électrode est grand.

La surface efficace de chaque électrode (S_{eff}) change en fonction de θ .

$$S_{eff} (cm^2) = S(1-\theta) \quad (3-74)$$

Donc, on peut définir le changement de J_{eff} en fonction de S_{eff} . Dans ce travail de recherche, on suppose que la valeur de θ dans les deux électrodes est la même. Ceci permet de définir S_{eff} par :

$$J_{eff} \left(\frac{A}{cm^2} \right) = \frac{i}{S_{eff}} \quad (3-75)$$

La modification de J est introduite à l'équation de Tafel. La nouvelle expression utilisée pour estimer la surtension d'activation est :

$$V_{act\theta} (V) = b \log \left(\frac{\frac{i}{S(1-\theta)}}{J_o} \right) \quad (3-76)$$

$$V_{act\theta} (V) = b \log \frac{J_{eff}}{J_o} \quad (3-77)$$

Le rapport entre ε et θ sous certaines conditions a été rapporté par [47]. L'approximation est présentée comme suit :

$$\varepsilon = \frac{2}{3} \theta \quad (3-78)$$

Le taux de recouvrement des électrodes dû au bullages (θ) peut être défini en fonction de J [48] comme suit :

$$\theta = 0.024 \left(\frac{J}{a} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3-79)$$

Où J [$A \text{ cm}^{-2}$] représente la densité du courant et a [$A \text{ cm}^{-2}$] est une constante de valeur unitaire.

3.7 Rendement : tension HHV et thermo-neutral

3.7.1 Généralités

La quantité totale d'énergie nécessaire à l'électrolyse de l'eau est équivalente à la variation de l'enthalpie ΔH . Ce dernier comprend la chaleur $T\Delta S$, qui, pour un processus réversible, est égale à la demande de chaleur. La demande totale d'énergie ΔH est liée à la tension de la cellule thermo-neurale par l'expression suivante :

$$V_{m(T,P)} (V) = - \frac{\Delta H_{(T,P)}}{nF} \quad (3-80)$$

Il existe deux différents types d'efficacités dans la production de l'hydrogène [12]. La première est mise en relation avec la tension totale pour avoir la réaction de l'électrolyse. Il s'agit de faire la comparaison entre la tension d'opération (V_{cell}) et la tension thermo-neurale. Cette relation est définie par :

$$n_{in} = \frac{V_m}{V_{cell}} \quad (3-81)$$

La deuxième efficacité tient compte de la relation entre la quantité d'énergie nécessaire pour produire un mètre cube ou un kilogramme d'hydrogène qui peut être comparée avec l'énergie chimique contenue dans un kilogramme d'hydrogène.

Les valeurs théoriques sont le pouvoir calorifique supérieur aux conditions standard (de température et de pression). Pour l'hydrogène, ce dernier est égal à 142MJ/kg ou 39kWh/kg, ou 3.5kWh/Nm³ [20].

L'expression 3-80 peut être exprimée en fonction de la température, de la pression et de la haute tension calorifique $V_{HHV(T,P)}$ [14 et 25] :

$$V_{in(T,P)}(V) = V_{HHV(T,P)} + \frac{1.5}{nF} \left(\frac{P_{H_2O}^*}{P - P_{H_2O}^*} \right) \left(42960 + 40.762(T - 273.15) - 0.06682(T - 273.15)^2 \right) \quad (3-82)$$

Selon les travaux publiés par [14 et 25], $V_{HHV(T,P)}$ est définie par l'équation 3-83

$$V_{HHV(T,P)} \approx V_{HHV(T,1)}(V) = 1.4756 + 2.25210^{-4}(T - 273.15) + 1.5210^{-8}(T - 273.15)^2 \quad (3-83)$$

L'efficacité énergétique est donnée par le rapport entre HHV et la tension V_{cell} .

$$\eta_{HHV}(\%) = \frac{V_{HHV}}{V_{cell}} \quad (3-84)$$

3.7.2 Classement de pertes électriques

Les électrodes, l'électrolyte, la membrane, les relations de frontière et les phénomènes de l'électrochimie, génèrent des pertes électriques dans le système. Ces pertes peuvent être divisées en trois différents sous-groupes [9] :

- Les pertes du premier sous-groupe sont les résistances électriques, les électrodes et les câbles, qui sont les composants que l'on peut modéliser à partir de la loi d'Ohm.
- Les pertes du deuxième sous-groupe sont les pertes du transport, la résistance de l'électrolyte, la formation des bulles qui cachent et diminuent la surface de contact entre les électrodes et l'électrolyte. Comme la membrane est une barrière physique que les ions OH^- doivent traverser, elle doit être ajoutée à ce sous-groupe.
- Le dernier sous-groupe de pertes est issu des surtensions de la réaction électrochimique qui sont requises par la réaction dans la formation de l'hydrogène et de l'oxygène. Cette surtension est une barrière inhérente à la réaction et est déterminée pour la cinétique de l'électrochimie [9 et 12].

3.8 Production d'hydrogène

La production d'hydrogène et d'oxygène dans un électrolyseur alcalin ne dépend que du courant (i) qui traverse les cellules constituant l'électrolyseur. Les équations décrivant la

réduction et l'oxydation montrent que la production d'hydrogène est reliée à la cathode, et la production d'oxygène se fait dans l'anode. La quantité d'hydrogène produit par une molécule d'eau est deux fois plus grande par rapport à celle de l'oxygène. Le débit molaire maximum d'hydrogène par cellule (\dot{n}_{H_2}) est défini dans l'équation 3-85.

$$\dot{n}_{H_2} = n_{cell} \frac{i}{nF} \quad (3-85)$$

La relation entre le débit molaire d'hydrogène, d'oxygène et d'eau est montrée dans l'équation 3-86. Il faut mentionner que la définition de débit molaire utilisé dépend aussi de l'efficacité de Faraday. Dans ce cas, on suppose une efficacité de 100% (sans réactions parasites). Cette dernière supposition garantit l'unicité de la réaction de l'électrolyse d'eau dans les cellules.

$$\begin{aligned} \dot{n}_{O_2} &= \frac{\dot{n}_{H_2}}{2} \\ \dot{n}_{H_2} &= \dot{n}_{H_2O} \end{aligned} \quad (3-86)$$

L'efficacité de courant est donnée par le rapport entre la production d'hydrogène et la production selon l'équation 3-87. L'efficacité a été définie de manière expérimentale dans les travaux présentés dans [12]. L'équation suivante décrit cette relation :

$$n_f = \frac{(J)^2}{f_1 + (J)^2} f_2 \quad (3-87)$$

Où f_1 et f_2 sont des paramètres déterminés expérimentalement [12].

Donc, la production totale d'hydrogène d'un électrolyseur avec un nombre de cellules (n_{cell}) connectées en série en tenant compte de l'efficacité du courant réelle est donnée par l'expression suivante :

$$\dot{n}_{H_2} = n_f \frac{n_{cell} i}{nF} \quad (3-88)$$

La réaction de l'électrolyse donne le rapport idéal entre la production de deux gaz. La production d'oxygène peut être déterminée à partir de celle de l'hydrogène de manière théorique en utilisant l'équation suivante :

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{\dot{n}_{H_2}}{2} \quad (3-89)$$

Le volume des gaz produits peut être calculé en utilisant la loi de gaz parfait. Ce rapport est montré dans l'équation 3-90.

$$\dot{V}_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2} RT}{P} \quad (3-90)$$

Le débit volumique des gaz (hydrogène et oxygène) produits sont les sorties de l'électrolyseur. Dans le cas de l'hydrogène (et aussi pour l'oxygène) produit dans la cathode, le gaz est emmagasiné dans un réservoir tampon. La pression du réservoir augmente dans la mesure où la quantité du gaz accroît. Dans notre cas d'étude, l'hypothèse suivante est tenue en compte : le réservoir est à la même pression que l'électrolyseur.

Chapitre 4 - Validation du modèle multi-physique

Notre nouvelle approche de la modélisation a débutée sur une étude critique de la bibliographie ainsi que des modèles proposés. La base des approches est multiple et les phénomènes rencontrés dépendent de la thermodynamique, de la physique des matériaux, de l'électrochimie, de la mécanique des fluides et des écoulements diphasiques pour expliquer le comportement thermique et électrique. Une fois l'étude bibliographique effectuée, nous avons focalisé notre approche sur chaque élément constituant la cellule d'un électrolyseur. Ce qui a donné une modélisation générique indépendante de l'électrolyseur (type alcalin). Les différents constituants sont représentés des fonctions mathématiques reliant des paramètres physiques entre eux. Dans cette approche, les effets de la température, de la concentration, du taux de vide volumique, du taux de recouvrement partiel des électrodes par les bulles ainsi que la pression ont été pris en considération.

Le modèle s'écrit comme suit :

$$V_{cell}(T, P, C, J) \text{ (V)} = E_{th}(T, P, C) + b_c \log \left(\frac{J_{eff-c}}{J_{o-c}} \right) + b_a \log \left(\frac{J_{eff-a}}{J_{o-a}} \right) + [R_{cat} + R_{ano} + R_{mem} + R_{KOH-\varepsilon}] i \quad (4-1)$$

4.1 Entrées physiques du modèle

Un profil linéaire de courant est utilisé afin de calculer la tension d'opération d'une cellule alcaline (V_{cell}); la température est fixée constante ainsi que la pression et la concentration de l'électrolyte. Ce modèle de caractérisation ne permet pas de calculer le courant d'opération car le courant est une entrée du modèle. Cependant le courant reste le paramètre le plus important à déterminer dans la modélisation de l'électrolyseur; le chapitre qui suit celui-ci fournit une solution à la détermination du courant d'opération tout en gardant les concepts physiques et électriques d'opération de l'électrolyseur.

Le modèle de caractérisation décrit le comportement physique de l'électrolyseur mais son rôle se réduit justement à un outil de caractérisation. En outre, il n'est pas intégrable à un système global de production d'hydrogène.

L'hypothèse de la température fixe peut être levée avec l'ajout d'un module thermique capable de calculer la dynamique thermique de l'électrolyseur. L'impact de la température sur le fonctionnement de l'électrolyseur est toujours positif du point de vue de l'efficacité et production, tout en respectant la limite de température imposée pour le choix de matériaux effectué.

4.2 Sorties du modèle

Le modèle de caractérisation multi-physique est capable de calculer par lui-même les paramètres suivants :

- Taux de production d'hydrogène (à conditions données ou standardisées)
- La puissance d'opération et la tension d'opération à partir du courant injecté au système.
- Les surtensions générées par les éléments composants la cellule ainsi que ceux à caractère diphasique et électrochimique.
- Le rendement HHV et thermo-neutre de la cellule
- L'énergie nécessaire pour produire un mètre cube d'hydrogène aux conditions données.
- La courbe de polarisation de la cellule
- L'énergie électrique consommée par la cellule
- La quantité d'énergie dégagée sous forme de chaleur
- La masse volumique et la molarité de la solution électrolytique

4.3 Modèle moyen

En première approximation, nous considérons que l'électrolyseur est constitué de cellules qui possèdent des comportements identiques; ce qui permet d'estimer la tension de l'électrolyseur comme :

$$V_{ope} = n_{cell} V_{cell} \quad (4-2)$$

4.4 Validation du modèle

Le modèle multi-physique est appliqué à un électrolyseur alcalin de l'IRH. Ce dernier est atmosphérique et présente un écart conventionnel (1-2 mm) entre l'électrode et la membrane et est de faible puissance nominale, n'excédant pas les 6 kW. Plusieurs études et publications sur la modélisation des électrolyseurs alcalins ont été réalisées à l'aide de cet électrolyseur. Dans cette validation l'objectif est de pouvoir comparer les résultats obtenus en utilisant le modèle dans ce travail de recherche avec les données expérimentales relevées.

L'électrolyseur utilisé à l'IRH est de type alcalin, atmosphérique opérant dans une gamme de température n'excédant pas les 80°C. Le tableau 4-1 présente les caractéristiques de l'électrolyseur Stuart à l'IRH.

Tableau 4-1 Électrolyseur de l'IRH

| Information d'opération | | Description |
|-------------------------------------|---|----------------------------|
| Nombre de cellules (<i>ncell</i>) | | 24 |
| Tension maximale d'opération | | 48V |
| Pression d'opération | | 1bar |
| Plage de température | | 0-80°C |
| Taux de production d'hydrogène | | 1Nm ³ /h à 80°C |
| Composants de l'électrolyseur | | Matériau |
| Membrane | | Zirfon |
| Anode | | Nickel 99.99% |
| Cathode | | Nickel 99.99% |
| Électrolyte | | KOH 30 w.t% |
| Symbole | Description | Valeur |
| <i>dac</i> | Distance entre les électrodes | 4 mm |
| <i>dam</i> | Distance anode-membrane | 2 mm |
| <i>dcm</i> | Distance cathode-membrane | 2 mm |
| <i>sm</i> | Surface de la membrane | 0.04 m ² |
| <i>em</i> | Épaisseur de la membrane | 55e ⁻⁵ m |
| <i>Sa,Sc</i> | Surface de l'anode et la cathode | 0.04 m ² |
| <i>ea,ea</i> | Épaisseur de l'anode et la cathode | 2 mm |
| <i>La,Lc</i> | Hauteur de l'anode et de la cathode | 45 cm |
| α_c | Coefficient de transfert de la cathode | Eq.3-69 |
| α_a | Coefficient de transfert de l'anode | Eq.3-70 |
| J_c | Densité de courant d'échange de la cathode. | Eq.3-71 |
| J_a | Densité de courant d'échange de l'anode. | Eq.3-72 |
| <i>C</i> | Concentration du KOH | 30 w.t% |
| θ | Taux de recouvrement des électrodes | Eq.3-79 |

Dans ce qui suit nous présentons la courbe caractéristique courant-tension (courbe de polarisation) provenant du modèle multi-physique comparée aux données expérimentales mesurées à l'IRH [24] correspondantes pour différentes températures.

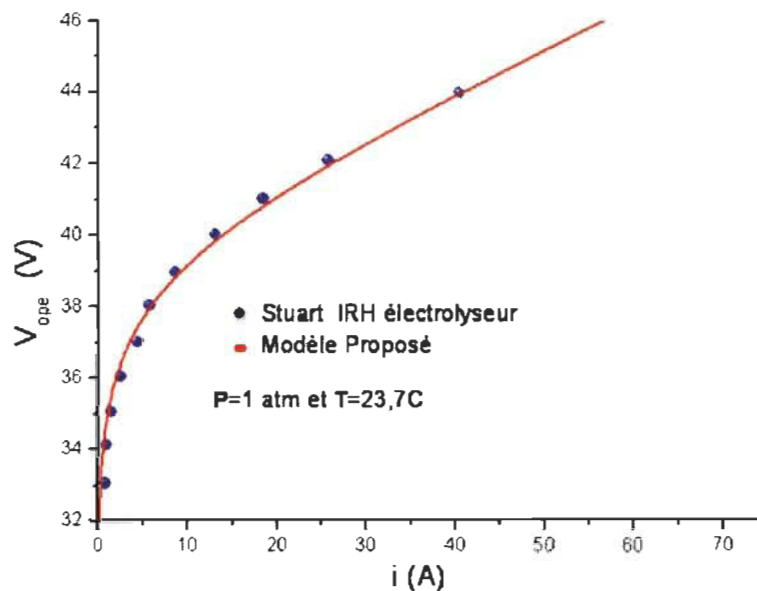


Figure 4-1 Simulation comparée avec les points expérimentaux pour $T=23.7^{\circ}\text{C}$

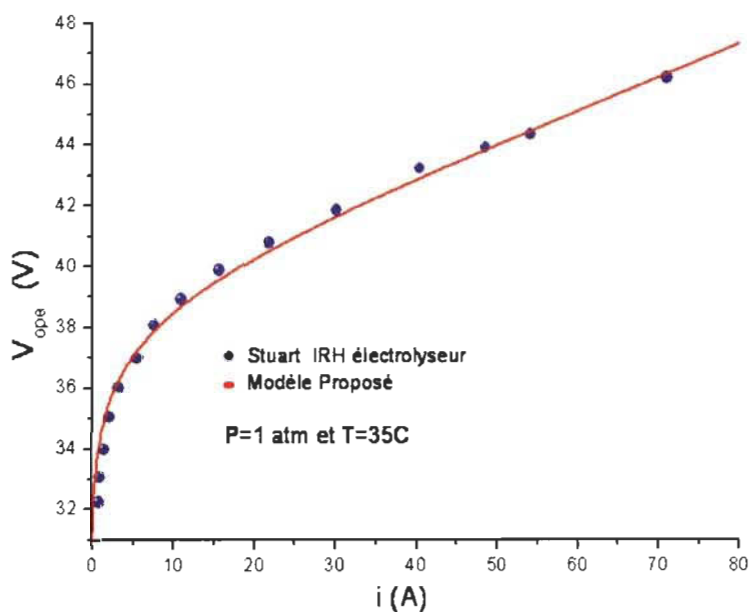


Figure 4-2 Simulation comparée avec les points expérimentaux pour $T=35^{\circ}\text{C}$

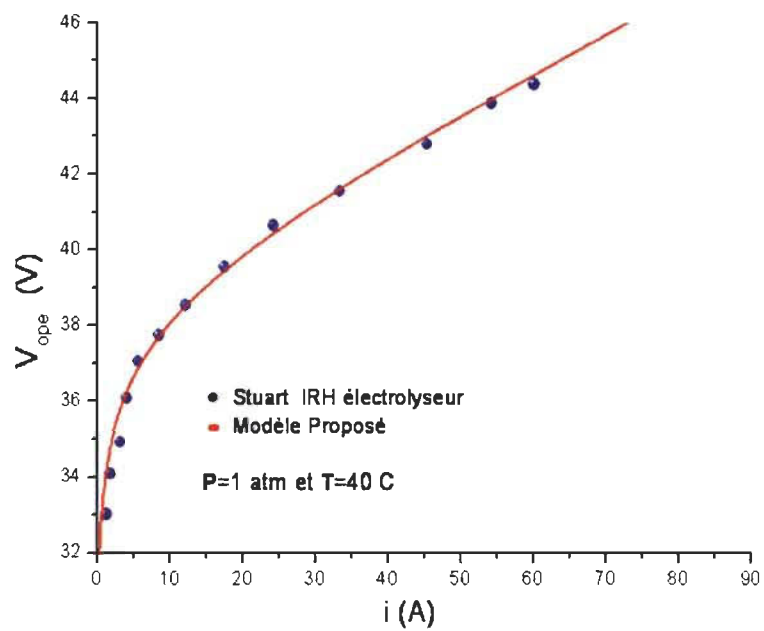


Figure 4-3 Simulation comparée avec les points expérimentaux pour $T=40^\circ\text{C}$

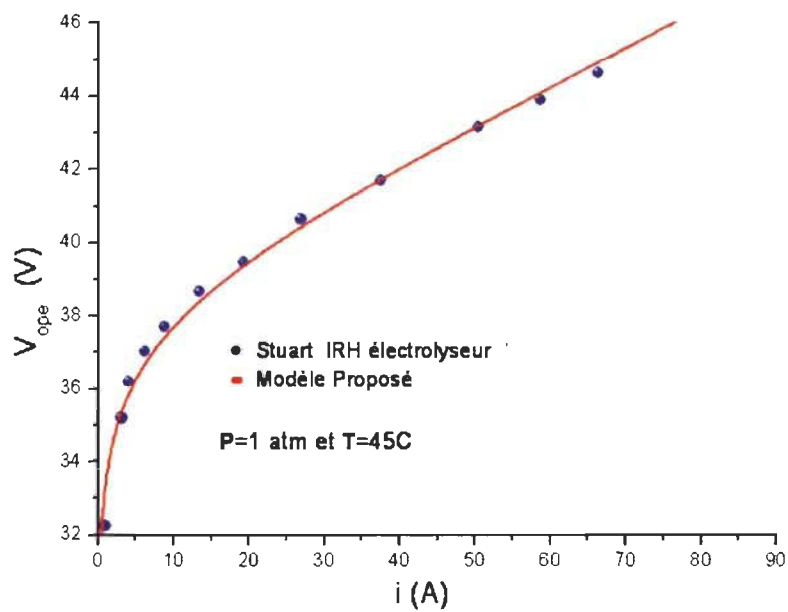


Figure 4-4 Simulation comparée avec les points expérimentaux pour $T=45^\circ\text{C}$

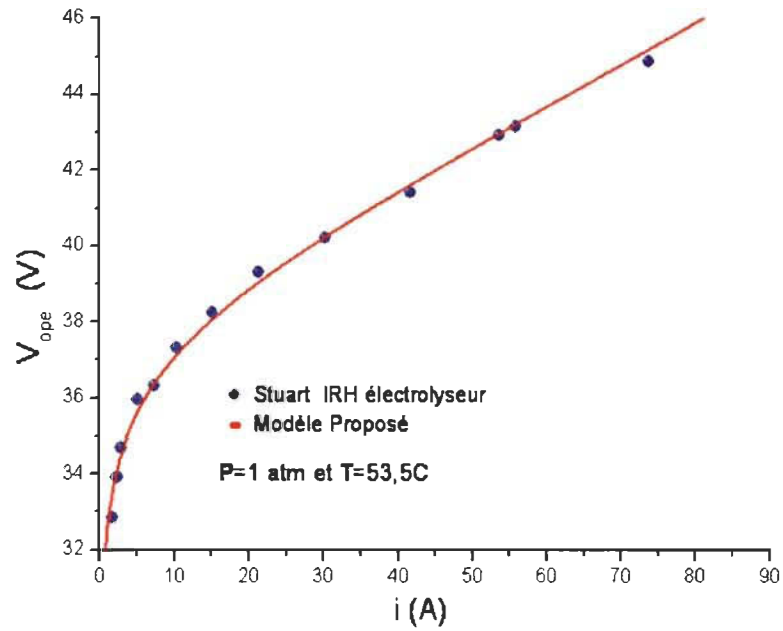


Figure 4-5 Simulation comparée avec les points expérimentaux pour $T=53.5^\circ\text{C}$

Le fait de pouvoir simuler plusieurs électrolyseurs avec le même modèle en ne tenant compte uniquement de leurs spécificités géométriques et physique, montre la versatilité de l'approche proposée. Le modèle multi-physique estime le comportement des électrolyseurs alcalins avec une très bonne précision comparable à celle provenant des corrélations semi-empiriques.

Chapitre 5 - Modèle électrique d'un électrolyseur alcalin et interaction avec les systèmes électriques.

Dans cette partie, l'objectif est basé sur la réalisation d'un modèle électrique fiable qui permet de calculer l'absorption de puissance, la tension d'opération et le courant tiré par un électrolyseur alcalin. Cette approche inclut l'évolution temporelle dans les simulations afin de décrire le régime électrique transitoire (couplage charge-électronique de puissance). Le courant, l'efficacité et le temps d'opération (simulation) sont les variables permettant de calculer de manière satisfaisante le taux de production d'hydrogène et la quantité produite pouvant être stockée. Le modèle électrique correspondant aux évolutions multi-physiques de l'électrolyseur devient impératif afin d'intégrer l'électrolyseur comme une charge particulière dont le fonctionnement est intimement lié à son état physique variable en fonction du temps.

5.1 Analogie électrique des phénomènes physiques

Les modèles de caractérisation des électrolyseurs alcalins [12, 16 et 18] utilisent le courant fourni à l'électrolyseur comme un paramètre d'entrée afin de générer une courbe de polarisation ($V_{cell}(i)$). Comme il a été démontré dans la validation expérimentale du modèle multi-physique, la courbe de polarisation permet de trouver la relation entre la tension et le courant pour des conditions de fonctionnement fixes. Une fois les paramètres globaux établis (température, pression et concentration de l'électrolyte) le courant devient l'unique variable du système qui doit être utilisé pour caractériser l'électrolyseur.

L'électrolyseur alcalin est une charge électrique à la base, i.e. il consomme de l'énergie selon son état physique. Donc la question qui doit être posée est la suivante : comment

connaître la limite et l'évolution du courant à introduire dans le modèle caractéristique afin de trouver la tension d'opération?

Pour cette problématique, il y a deux solutions possibles :

La première est expérimentale, en réalisant une campagne de mesures de courant à paramètres d'opérations globaux fixes afin de pouvoir caractériser l'électrolyseur. La deuxième solution qui peut être implémentée, est la proposition d'un modèle qui soit capable à partir de paramètres statiques et globaux de trouver le courant demandé par l'appareil de manière simulée, toujours en contrôlant la tension d'opération selon les indications du fabricant et la topologie électrique utilisée.

En optant pour la deuxième solution, la réalisation d'une inversion du modèle multi-physique de caractérisation apparaît comme la solution la plus simple. La tension d'opération de l'électrolyseur devient une variable d'entrée, alors que le courant devient la réaction du système. L'équation 4-1 montre de manière globale l'équation décrivant le modèle multi-physique proposé. Plusieurs tensions et surtensions provenant de différents groupes de phénomènes physiques sont sommées afin de trouver la tension totale d'opération de l'électrolyseur. Chaque membre de l'équation est composé de différents termes qui sont non linéaires et de ce fait, formellement difficile à inverser.

L'objectif est de trouver une solution au problème d'inversion. A cet effet, on suppose que la tension d'opération de l'électrolyseur est toujours sensiblement inférieure à celle recommandée par le fabricant. Une fois cette hypothèse réalisée, l'analyse de la dynamique de l'électrolyseur comme une charge électrique peut être faite.

5.1.1 *La tension comme entrée et le courant comme réaction du système*

Dans notre cas d'étude, l'électrolyseur alcalin est intégré au système d'énergies renouvelables de l'IRH [50]. Ce système est montré dans la figure 5-1. Un convertisseur statique à courant continu (hacheur abaisseur) joue le rôle d'élément d'interface entre le bus continu et l'électrolyseur. Une simplification du système est présentée dans la figure 5-2 afin d'analyser la dynamique électrique de l'électrolyseur. Le bus continu est représenté par une batterie, le rectangle (rouge) représente l'électronique de puissance utilisée (dévolteur) et l'électrolyseur représente la charge.

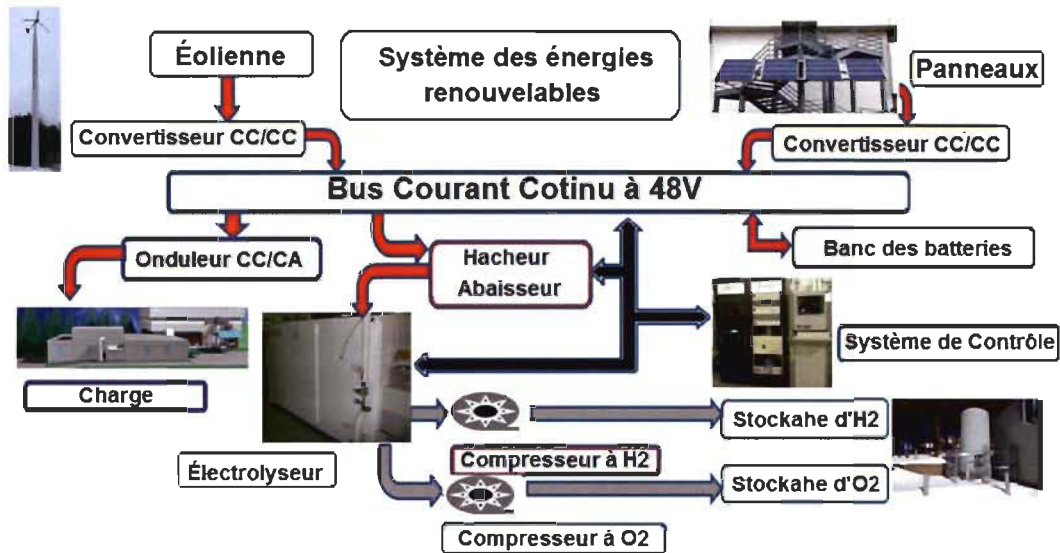


Figure 5-1 Système des énergies renouvelables avec la production d'hydrogène

Il est important de souligner que dans ce transfert de puissance du bus continu vers l'électrolyseur, il existe trois facteurs déterminant la quantité d'énergie absorbée par l'électrolyseur. Le premier facteur est défini par le surplus d'énergie du système. Ce surplus est la différence arithmétique entre la puissance instantanée produite et celle qui est demandée par la charge. Le deuxième facteur est donné par le rapport cyclique de l'électronique de puissance qui détermine la tension imposée à la charge, dans l'étude présentée dans cette recherche, la configuration de convertisseur continu-continu de type dévolteur multi-phase a été utilisée. Et finalement, le troisième facteur est l'état d'opération de l'électrolyseur.

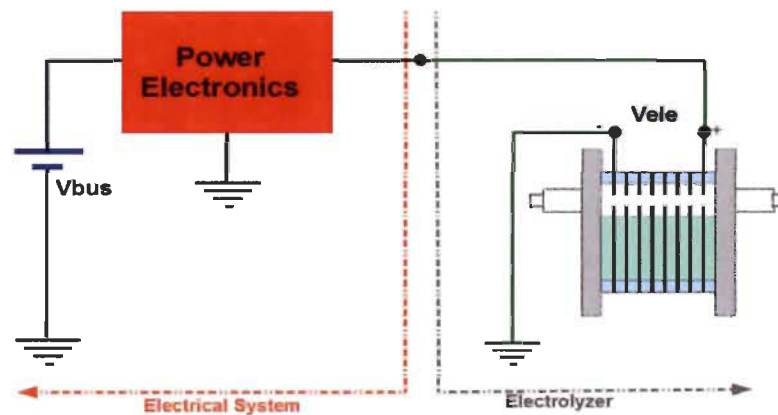


Figure 5-2 Intégration de l'électrolyseur à un système énergétique réel

Surplus d'énergie du système : La quantité d'énergie disponible, c'est-à-dire : l'énergie excédentaire dans le bus continu. Néanmoins, cette énergie est régulée par l'électronique de puissance.

Le rapport cyclique du dévolteur: Une interface de puissance de type dévolteur multi-phase [51] contrôle la puissance d'opération de l'électrolyseur en contrôlant la tension d'opération. Cette tension est imposée en fixant un certain rapport cyclique α . La valeur de ce dernier dépend toujours de la stratégie de commande implémentée (en tenant compte de la température et la pression d'opération) et l'énergie disponible du système.

L'état d'opération de l'électrolyseur: L'état d'opération de l'électrolyseur peut généralement être divisé en deux parties différentes. La première est déterminée par les paramètres globaux et statiques et est appelé «état initial de l'électrolyseur». Plus simplement, c'est l'impédance électrique initiale de l'électrolyseur et la tension seuil requise. Cette dernière est déterminée par l'exigence énergétique thermodynamique de la réaction et la cinétique électrochimique des électrodes. L'état initial sera repris en considération postérieurement dans le but d'analyser les transitoires électriques.

L'état initial de l'électrolyseur détermine la quantité de courant absorbé dans les conditions de fonctionnements données. Il en sort que le courant d'opération dépend de la température, de la pression, de la concentration et de la tension d'opération. Cette dernière est modulée par le paramètre de contrôle cyclique α dépendant de la température et de la pression.

5.1.2 Représentation électrique de phénomènes

La tension réversible, la surtension d'activation de la cathode et de l'anode, la surtension du bullage, la résistance du bullage et les résistances internes formées par tous les éléments ayant une résistance soit électrique ou ionique, sont représentées comme montrées dans les figures 5-3, 5-4 et 5-5, selon trois différentes températures (30, 50 et 80°C). Cette représentation permet de mettre en évidence les similitudes entre les différents

effets multi-physiques identifiés préalablement et les courbes caractéristiques des composantes électroniques choisis. Le choix de ces derniers devrait tenir compte des paramètres physiques comme la température, la pression ainsi que de la concentration.

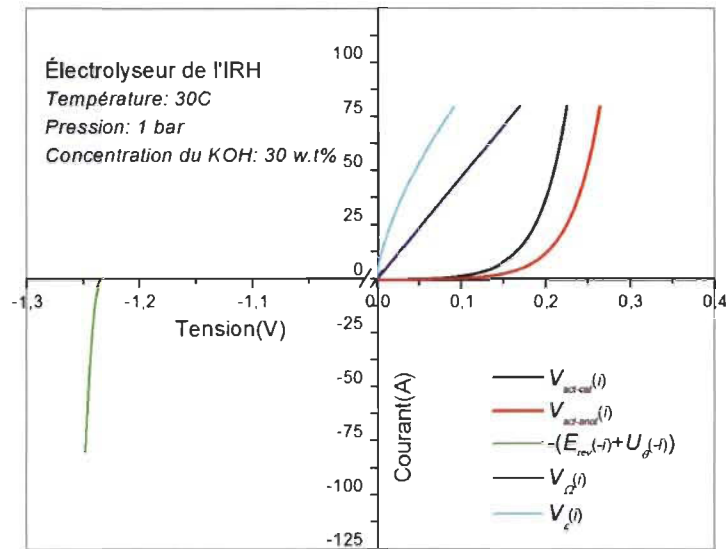


Figure 5-3 Représentation des groupes de tensions formant la tension de l'électrolyseur à 30°C.

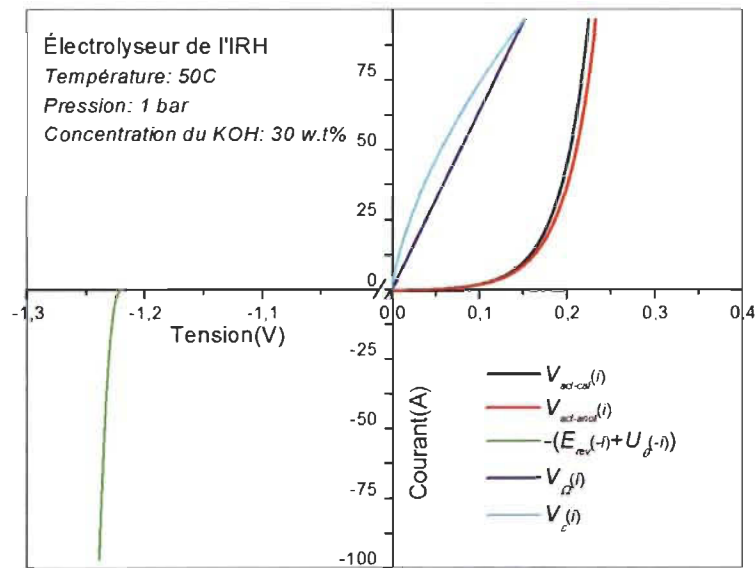


Figure 5-4 Représentation des groupes de tensions formant la tension de l'électrolyseur à 50°C.

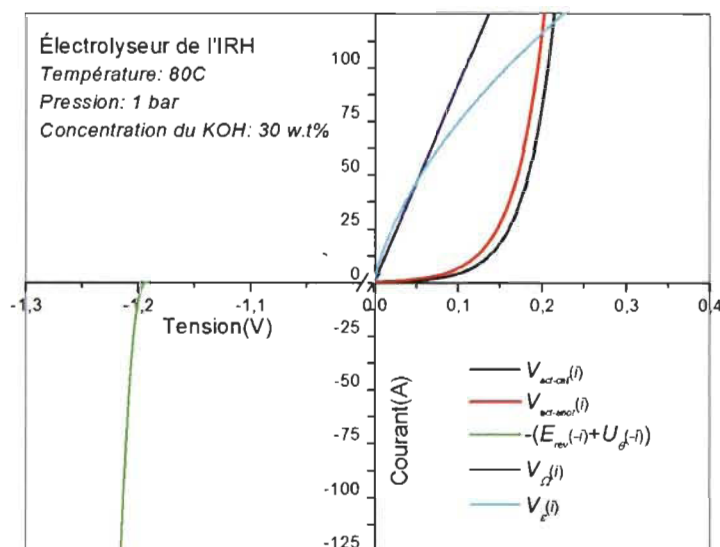


Figure 5-5 Représentation des groupes de tensions formant la tension de l'électrolyseur à 80°C.

Les courbes conservent leurs allures mais diffèrent par leurs valeurs selon la température de fonctionnement.

5.1.3 Diode zener

La courbe d'évolution caractéristique de la diode Zener présente des similitudes avec celle correspondant à l'enclenchement de la réaction électrochimique représentée par la tension réversible suivie de la surtension du bullage au voisinage immédiat de l'électrode. A cet effet la tension inverse nominale (*TIN*) de la diode représente parfaitement le premier seuil de tension à dépasser pour produire un courant et donc de l'hydrogène. La figure 5-6, présente une illustration de cela.

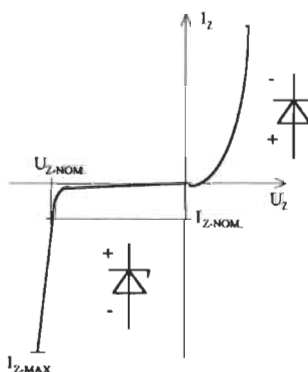


Figure 5-6 Courbes caractéristiques d'une diode [52]

La TIN de la diode Zener est définie par l'équation 5-1. Le premier terme de l'équation correspond à la tension réversible. Donc, la tension imposée par l'électronique de puissance doit être supérieure à cette tension avant qu'un courant provenant du bus continu vers l'électrolyseur existe. Le second terme V_θ est à la surtension aux électrodes et tenant compte des bulles qui adhèrent aux parois des électrodes. Cette surtension ne dépend que de la valeur du courant d'opération.

$$TIN(V) = -[E_{th} + V_\theta] \quad (5-1)$$

Dans cette dernière, le terme V_θ est mis en relation avec l'effet de surtension au sein de la paroi des électrodes à cause des bulles qui y sont adhérentes. La surtension d'activation influencée par θ est défini par :

$$V_{act\theta}(V) = b \log \left(\frac{\frac{i}{S(1-\theta)}}{J_o} \right) \quad (5-2)$$

L'équation 5-2 est séparée en deux parties à l'aide des propriétés de logarithmes, ceci dans le but d'extraire l'apport de bulles aux surtensions. Le premier terme de l'équation 5-3 est consacré à la surtension purement électrochimique, alors que le deuxième contient l'effet induit par les bulles des gaz.

$$V_{act\theta}(V) = b \log \left(\frac{J}{J_o} \right) + b \log(1-\theta) \quad (5-3)$$

En conséquence, la surtension d'activation peut être définie comme la somme de deux effets différents intimement liés au courant d'opération. Cette définition est présentée dans l'équation 5-4.

$$V_{act\theta}(V) = V_{act} + V_\theta \quad (5-4)$$

La surtension due au bullage est définie par :

$$V_\theta(V) = (b_c + b_a) \log(1-\theta) \quad (5-5)$$

En utilisant les équations décrivant E_{rev} et $V_{\theta-a,c}$ pour déterminer l'expression finale de la TIN . Cette équation est montrée comme suit :

$$TIN(V) = E_{rev(T,I)} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(P - p_{H_2O}^*)^{\frac{3}{2}}}{\frac{p_{H_2O}^*}{p_{H_2O}^0}} \right] + (b_c + b_a) \log(1 - \theta) \quad (5-6)$$

5.1.3.1 Impact de la température sur TIN de la diode Zener

La TIN diminue lorsque la température d'opération augmente. Ce comportement est présenté dans la figure 5-7. Il est à souligner que pour toutes les températures de simulation le courant maximal d'opération n'a pas la même valeur. Ceci est le résultat des simulations réalisées en utilisant le couplage du modèle électrique et multi-physique, qui sera expliqué ultérieurement en détail.

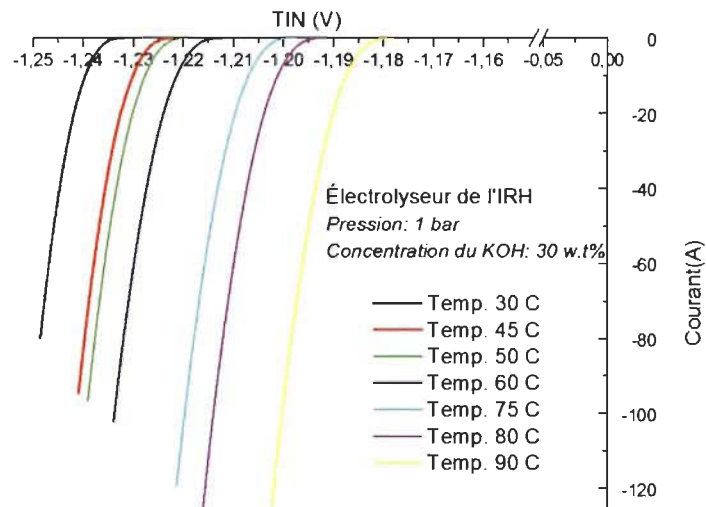


Figure 5-7 TIN à différentes températures d'opération.

Les simulations montrent qu'à une température de 30°C au démarrage, la tension TIN prend une valeur dans les environs de -1.23 V, alors que si la température était de 90°C, une tension avoisinante -1.18 V est observée.

Une fois, que le courant existe entre sources et l'électrolyseur, la tension TIN augmente légèrement pour une température constante. Par exemple : pour une température

d'opération constante de 50°C, la valeur initiale (courant nul) de la *TIN* est approximativement de -1.22 V, alors que pour un courant maximal (courant autour de 96 A) cette valeur équivaut -1.24 V. Alors, si la température d'opération évolue dans le temps, le changement par rapport à la *TIN* est assez évident même si l'analyse est faite par cellule d'opération. Dans ce dernier cas par exemple : à une température de démarrage de 30°C et un régime d'opération établi autour de 90°C, la *TIN* passe de -1.22 V à -1.20 V.

5.1.3.2 Impact de la pression sur *TIN* de la diode Zener

Une analyse de la *TIN* en tenant compte des différentes pressions d'opérations a été faite. Les résultats de simulation sont présentés dans la figure 5-8. Comme le montre la figure, la *TIN* a évoluée de façon proportionnelle avec la pression opératoire.

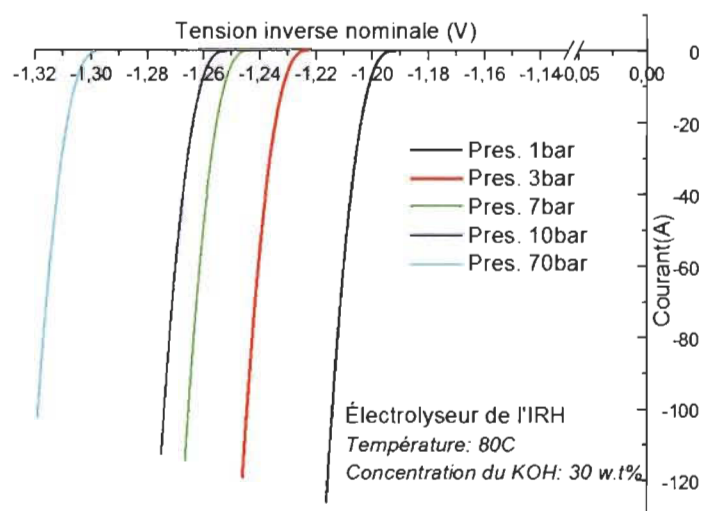


Figure 5-8 *TIN* à différentes pressions d'opération.

Il est à signaler que l'ensemble des simulations présentées dans cette partie, sont basées sur l'électrolyseur utilisé à l'IRH. Ce dernier fonctionne à pression atmosphérique, mais pourrait fonctionner pour des pressions plus importantes. Ces simulations ont pour but de décrire son comportement selon d'autres paramètres opératoires. Si on suppose que cet électrolyseur peut opérer jusqu'à une pression de 70 bar avec une température constante autour de 80°C, la *TIN* au démarrage (la production des gaz est nulle car le courant est nul) à une valeur de -1.20 V, au moment d'atteindre les 70 bar cette valeur est de -1.32 V. La différence entre les deux valeurs présentées est de 0.12 V par cellule.

Alors, en tenant compte des 24 cellules constituant l'électrolyseur de l'IRH, on trouve une augmentation de 2.88 V. La variation de la pression entraîne une modification de la *TIN* engendrant de ce fait une modification du courant absorbé et donc du taux de production d'hydrogène. La tension pour tous les cas est la même, elle est imposée par l'électronique de puissance utilisée dans le cadre de simulations électrique-physique. Cette tension pour ce cas spécifique ne dépasse pas 48 V. La limite de courant pour une pression de 1 bar est de 126 A, alors qu'à 70 bar elle est de 102 A.

5.1.3.3 Impact de la concentration sur *TIN* de la diode Zener

La *TIN* est aussi sensible aux changements de concentration de l'électrolyte. Une simulation pour trois différentes concentrations a été effectuée. La tension la plus basse est trouvée pour une concentration de 15 w.t%. Il est possible aussi d'apprécier que malgré l'infériorité de la valeur de la *TIN* à cette concentration, la valeur maximale du courant est trouvée pour une concentration de 30 w.t%. Ce dernier résultat est justifiable à partir du fait que le courant est déterminé par l'interaction des tous le composants électrique caractérisant l'électrolyseur. Alors, parmi les trois concentrations présentes dans la figure 5-9. La concentration optimale d'opération est de 30 w.t%, même si la valeur de la tension à 15 w.t% est inférieure que celle à une concentration de 30 w.t%.

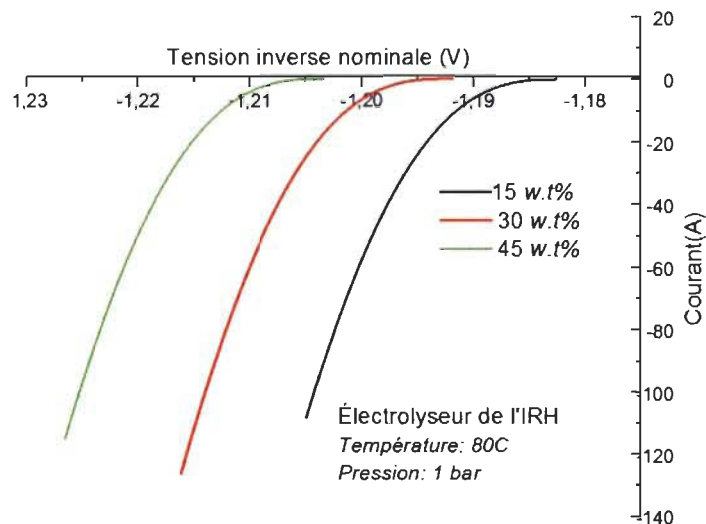


Figure 5-9 *TIN* selon différentes concentrations d'opération (wt%=15, 30 et 45%)

5.1.4 Diode activation

L'activation de la cathode est modélisée par la tension seuil d'une diode en polarisation directe qui possède un comportement similaire à celui de l'activation des électrodes au sein d'une cellule alcaline. L'activation des électrodes (en négligeant l'effet de bullage et en utilisant l'approximation de Tafel [53]) est basée sur le rapport entre la densité de courant zéro (J_o) de chaque électrode et la densité de courant d'opération (J) de l'électrolyseur. C'est-à-dire : Pour qu'une électrode soit active, J doit être supérieur à J_o . La valeur de J_o dépend du choix du catalyseur pour chaque électrode. Alors, une tension seuil (V_{diode}) doit être appliquée aux électrodes (la valeur diffère selon J_o et α) avant que la production des gaz ne puisse démarrer. L'activation des électrodes est reliée à la capacité de commencer la réaction chimique de l'électrolyse. Donc, un certain courant (valeur trop petite) peut circuler par les cellules avant que la production de gaz soit présente. La tension V_{diode} possède alors une dépendance avec la température d'opération.

5.1.4.1 Anode

La tension seuil de l'anode ($V_{diode-a}$) est définie par l'activation de l'anode, ceci est montré dans l'équation 5-7.

$$V_{diode-a} (V) = b_a \log \frac{J_a}{J_{o-a}} \quad (5-7)$$

Plusieurs simulations ont été faites dans le but d'identifier l'évolution thermique et électrique du potentiel $V_{diode-a}$. La figure 5-10 montre les résultats de ces simulations.

La valeur de $V_{diode-a}$ diminue lorsque la température d'opération augmente. L'évolution électrique de ce phénomène en supposant la température d'opération constante, présente un caractère exponentiel en tenant compte de l'approximation de Tafel. Il est important de souligner que la limitation de courant, c'est-à-dire le courant maximal d'opération, est observée dans les courbes présentées dans la figure 5-10.

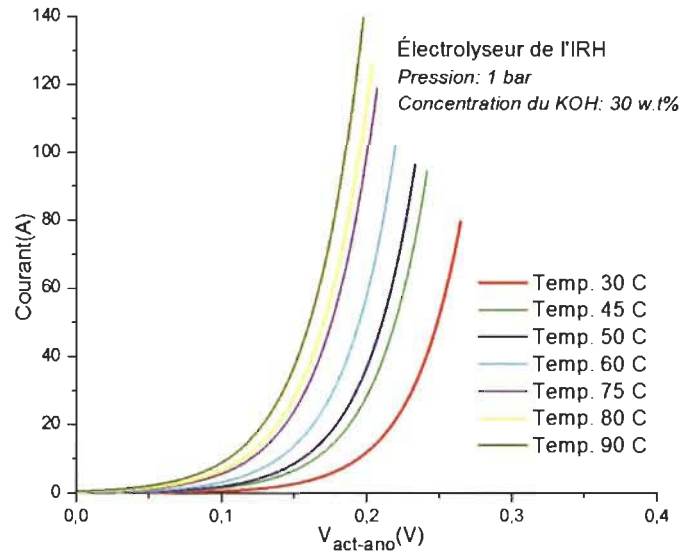


Figure 5-10 Variation de $V_{diode-a}$ à différentes températures.

5.1.4.2 Cathode

Une seconde diode est utilisée afin de représenter la cathode. La tension de cette diode est appelée $V_{diode-c}$, et l'équation 5-8 décrit cette composante. Normalement la tension seuil de la cathode est inférieure en comparaison avec celle de l'anode.

$$V_{diode-c} (V) = b_c \log \left(\frac{J}{J_{o-c}} \right) \quad (5-8)$$

Comme il a été effectué pour l'anode, une évolution électrique selon différentes températures a été réalisée. La figure 5-11 montre les résultats aux simulations faites.

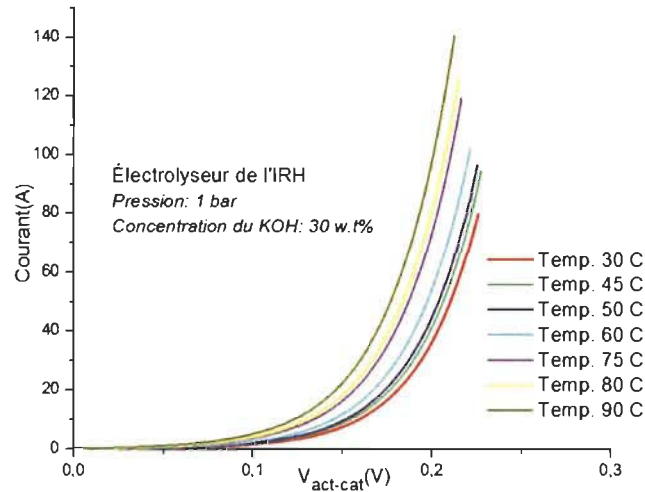


Figure 5-11 Variation de $V_{diode-c}$ à différentes températures.

5.1.5 Résistance linéaire

L'ensemble des phénomènes purement ohmiques est regroupé dans une résistance unique. Cette dernière est de nature linéaire, sa valeur ne dépend que des caractéristiques géométriques, des matériaux constituant les cellules ainsi que de la température et de la concentration de l'électrolyte. La résistance électrique de l'anode, la cathode, la membrane et l'électrolyte (sans tenir compte de l'effet de bullage) composent cette résistance linéaire (R_{Ω}) utilisée comme élément de représentation dans l'équation 5-9.

$$R_{\Omega} (\Omega) = [R_{cat} + R_{ano} + R_{mem} + R_{KOH}] \quad (5-9)$$

Les résultats de l'évolution électrique à différentes températures constantes d'opérations sont montrés dans la figure 5-12 (a). La linéarité du phénomène est vérifiée par ces résultats ainsi que la variation thermique de la valeur des résistances composant R_{Ω} .

Un deuxième groupe de simulations a été effectué dans le but d'identifier l'évolution électrique en fonction de la concentration et est présenté dans la figure 5-12 (b). Il apparaît clairement que la résistance minimale est obtenue pour la concentration de 30 w.t%. Cette concentration permet à l'électrolyseur d'opérer avec de plus faibles surtensions donnant lieu à une plus grande production d'hydrogène proportionnel au courant i .

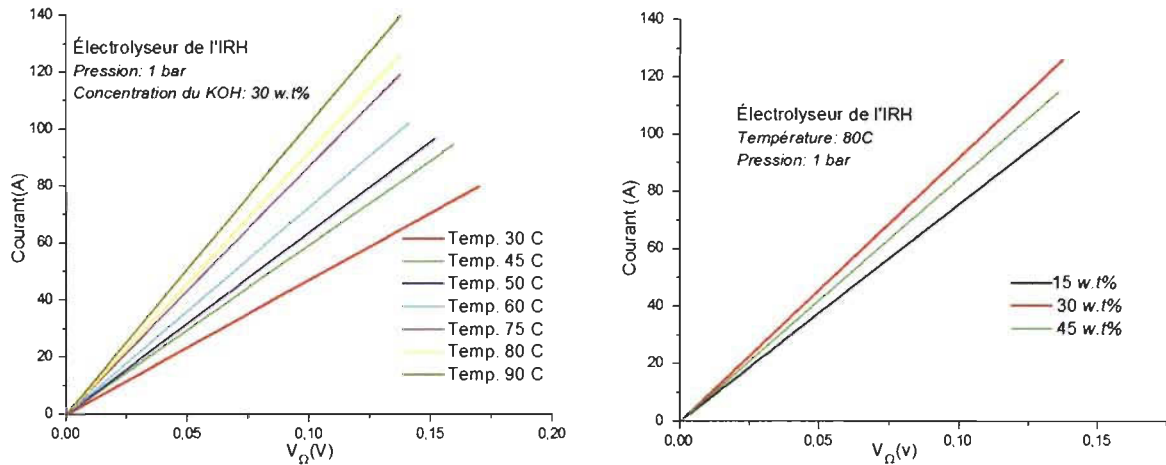


Figure 5-12 Variation de R_{Ω} (a) pour différentes températures et (b) pour différentes concentrations.

5.1.6 Résistance non-linéaires

La résistance ionique de l'électrolyte contenant des bulles de gaz peut être modélisée par l'équation suivante:

$$R_{KOH-\varepsilon}(\Omega) = R_{KOH} \left(\frac{1}{(1-\varepsilon)^{3/2}} \right) \quad (5-10)$$

Cette résistance peut être redéfinie comme une combinaison de deux phénomènes distincts: l'apport du bullage à la croissance de la résistivité de la solution et sa résistivité pure (qui ne dépend que de la température et de la concentration de l'électrolyte). L'équation 5-11 permet de mettre en évidence ces deux phénomènes.

$$R_{KOH-\varepsilon}(\Omega) = R_{KOH} + R_{KOH} \left(\frac{1}{(1-\varepsilon)^{3/2}} - 1 \right) \quad (5-11)$$

La définition de R_{bulles} est montré par l'équation 5-12.

$$R_{bulles}(\Omega) = R_{KOH} \left(\frac{1}{(1-\varepsilon)^{3/2}} - 1 \right) \quad (5-12)$$

La présence de bulles au sein de l'électrolyte a été représentée électriquement par une résistance non-linéaire (R_{bulles}) variant en fonction du courant qui traverse les cellules

alcalines, et qui s'annule lorsque le courant d'opération est égal à zéro. En détail, la résistance R_{bulles} est une modification de la résistance linéaire de l'électrolyte (R_{KOH}). Cette modification apportant le caractère de non linéarité est donnée par l'évolution du taux de vide (ϵ), qui lui-même dépend du courant d'opération. La dépendance thermique de R_{bulles} est montrée dans la figure 5-13.

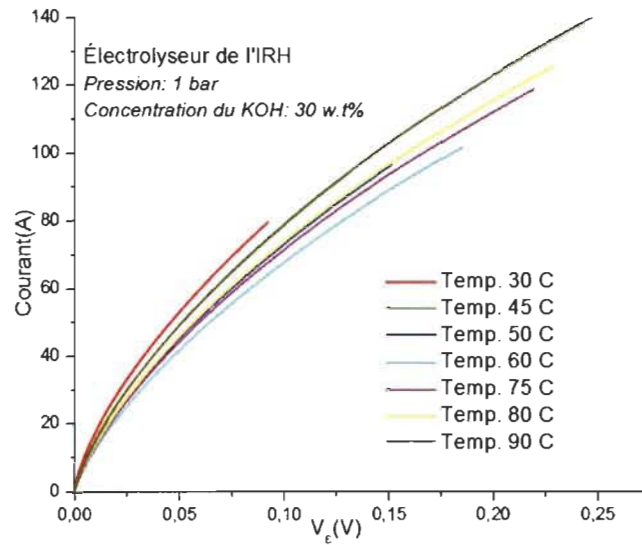


Figure 5-13 Variation de R_{bulles} à différentes températures.

5.2 Convertisseur de puissance utilisé

Tous les éléments faisant partie de la représentation électrique de l'électrolyseur sont montrés dans la figure 5-14. Ces composants sont reliés directement à l'interface de puissance qui contrôle le transfert de puissance du bus continu vers l'électrolyseur.

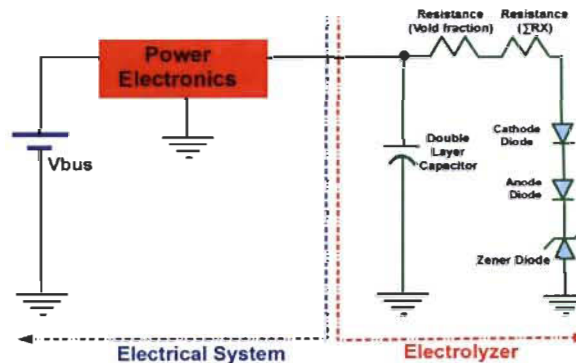


Figure 5-14 Représentation électrique de l'électrolyseur alcalin.

Donc, l'énergie consommée par l'électrolyseur est prise du bus continu et est traitée par le hacheur afin de réguler la puissance envoyée vers la charge (électrolyseur). Le bus continu est un réservoir tampon d'énergie donc, une batterie de 48 V peut être utilisée pour représenter ce composant du système. La technologie utilisée dans la conception du hacheur est appelée entrelacée ou multi-phase [51]. Cette technologie permet d'obtenir un courant plus lisse à la sortie du convertisseur par rapport à celle obtenue avec la méthode classique d'une seule inductance de grande taille. La figure 5-15 montre le schéma électrique utilisé et le tableau 5-1 pour les valeurs des paramètres utilisés.

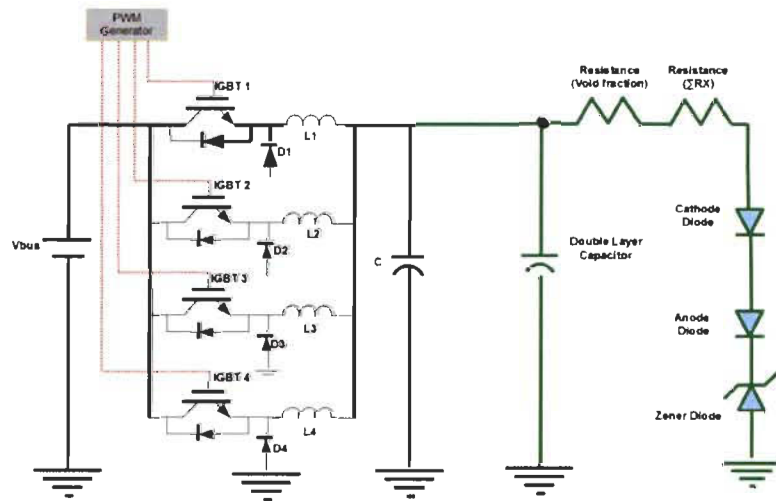


Figure 5-15 Électronique de puissance proposée pour le couplage électrique

Tableau 5-1 Caractéristique du convertisseur de puissance utilisé

| Symbole | Paramètres | Valeur |
|---------|---------------------------------------|-------------|
| L | Inductance (filtre, une pour cellule) | 0.3 mH |
| C | Capacitor (filtre du convertisseur) | 100 μ F |
| Vbus | Tension nominale du bus CC | 48 V |
| Freq | Frequence de commutation des IGBTs | 15 Khz |
| N | Nombre de cellules | 4 |

Le nombre de cellules utilisées dans notre convertisseur statique est égal à 4. La valeur de l'inductance dans chaque cellule est identique et les *MLI* qui commandent l'ouverture ou fermeture des *IGBT* ont la même fréquence avec un déphasage d'un quart de la période par rapport à la cellule précédente.

Dans le but de caractériser le convertisseur, un modèle moyen est utilisé afin de représenter la conversion d'énergie de la source (bus continu) vers la charge (électrolyseur). Une batterie sert à modéliser le Bus CC, l'équation 5-13 montre la définition du bus.

$$V_{bus} (V) = 48 \quad (5-13)$$

La composante suivante à être identifié est l'ensemble des cellules du convertisseur. Ces cellules ont la même tension qui est imposée par la source. La commutation de chaque cellule est décalée un quart de période. Le rapport de tension entre l'entrée et la sortie des *IGBT* peut être représenté en fonction du paramètre α . Cette relation est décrite dans l'équation 5-14.

$$V_{opc} (V) = \alpha V_{bus} \quad (5-14)$$

La puissance à l'entrée du convertisseur idéalement doit être égale à la sortie. Le courant livré par la source est divisé dans le nombre de cellules (4) existant dans le convertisseur. Les 4 courants ont la même valeur et fréquence. La valeur moyenne du courant à la sortie du hacheur est montrée dans l'équation 5-15.

$$i(A) = \frac{i_{bus}}{\alpha} \quad (5-15)$$

La tension aperçue par l'électrolyseur est égale à la tension de charge de la capacité (V_c) à la sortie du convertisseur de puissance. Alors, la tension de l'électrolyseur est égale à :

$$V_{ope} (V) = V_c \quad (5-16)$$

5.3 Module de couplage électrique et multi-physique

5.3.1 Système d'intégration

L'intégration des deux modèles proposés dans ce travail est présentée à la figure 5-16. Pour y parvenir, une boucle calculant le courant d'opération à chaque instant à partir du

modèle multi-physique est implémentée de manière à estimer l'évolution de la tension et résistances pour le modèle électrique

Cette boucle couplant les deux modèles garantis donc une bonne précision du courant tiré par l'électrolyseur en fonction de paramètres comme la température, la pression, la concentration, les caractéristiques de l'électrolyseur, la tension du bus continu et le rapport α du convertisseur de puissance.

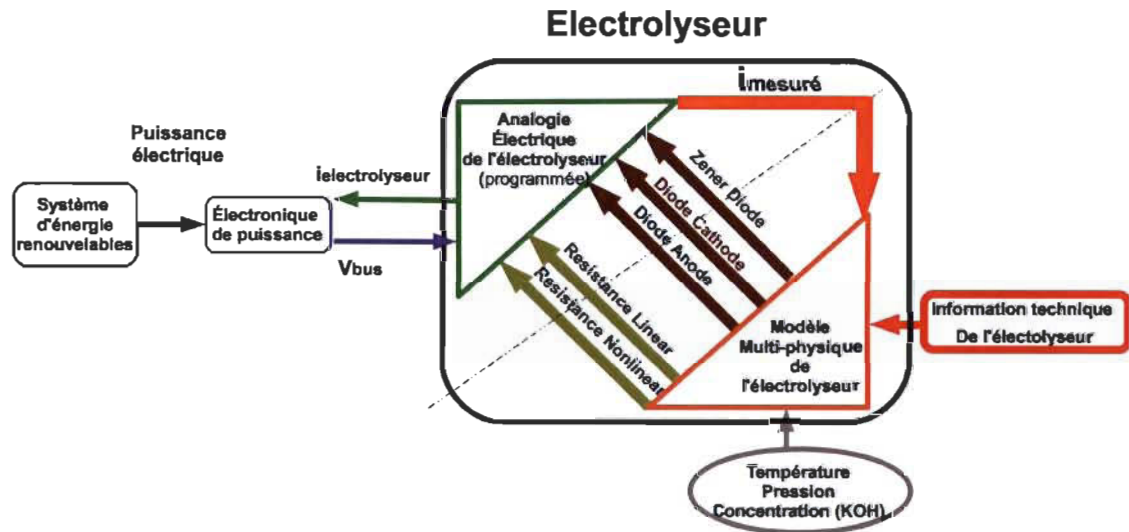


Figure 5-16 Couplage entre le modèle multi-physique et électrique

5.3.2 Transitoire électrique

Les transitoires sont définis de la manière suivante : en premier lieu juste avant l'existence d'un courant provenant du bus continu vers la charge, par la suite, lorsque la valeur du courant est supérieure à zéro, un ensemble de surtensions modifie la valeur du courant.

5.3.2.1 Première transitoire électrique «courant d'opération zéro»

Cette étape est consacrée à la charge initiale de la capacité de filtrage. Cette capacité se trouve placée à la sortie de l'interface de puissance utilisée. La charge de la capacité dépend des conditions d'opération (T, P et C) ainsi que sa propre valeur en μF .

Ces conditions d'opération peuvent être supposées constantes dans l'analyse des transitoires électriques. Ceci est possible car les transitoires thermique, barométrique et en concentration sont beaucoup plus lentes que l'électrique.

La transitoire thermique est due à l'augmentation de la température causée par les pertes ohmiques. La transitoire barométrique est causé par la croissance de la pression due à la production des gaz non extraits et la transitoire en concentration est reliée à l'augmentation de la concentration à cause de la consommation de l'eau au sein des cellules.

La définition des conditions initiales de démarrage de l'électrolyseur est :

$$R_{\Omega}(\Omega) = [R_{cat} + R_{anod} + R_{mem} + R_{KOH}] \quad (5-17)$$

$$TIN(V) = E_{rev}(T,1) \quad (5-18)$$

La tension V_c est déterminée par la charge de la capacité. Alors, la valeur de tension est dans cette première phase inférieure à la $E_{rev-initiale}$. Donc, la transitoire électrique est définie par $V_c \leq TIN$ où $i=0$, pour cette condition d'opération le courant livré à l'électrolyseur est nul.

5.3.2.2 Deuxième transitoire électrique «Courant d'opération différent de zéro»

Une fois que V_c a dépassé la valeur de la TIN . Un courant i apparaît, ce courant ne produit pas de gaz aux cellules parce que les électrodes ne sont pas encore activées.

$$V_c > TIN \quad (5-19)$$

Donc, le courant est déterminé dans un premier instant par:

$$i(A) = \frac{V_c - TIN}{R_{\Omega}} \quad (5-20)$$

L'activation des électrodes a été déterminée par l'approximation de Tafel et représentée par deux diodes différentes en polarisation directe. Cette approximation a comme variable les courants zéros (J_{o-a} et J_{o-c}). Pour que les électrodes soient activées, c'est-à-dire pour

qu'elles puissent produire du gaz, le courant qui les traverse doit être supérieur aux valeurs i_{o-a} et i_{o-c} . Normalement $i_{o-a} > i_{o-c}$, alors la deuxième transitoire électrique est définie comme : Lorsque $i \leq i_{o-c}$, la production des gaz est encore nulle.

5.3.2.2.1.1 L'activation de la cathode

L'activation de la cathode a lieu seulement lorsque la condition suivante est atteinte :

$$i > i_{o-cat} \quad (5-21)$$

À ce moment l'activation de la première diode $V_{diode-c}$ est possible. Alors, le courant est défini par:

$$i(A) = \frac{V_C - TIN - V_{diode-c}}{R_{\Omega-initial}} \quad (5-22)$$

5.3.2.2.1.2 L'activation de l'anode

L'activation de l'anode est conditionnée par

$$i > i_{o-a} \quad (5-23)$$

Une fois que le courant d'opération satisfait cette condition, la diode anode $V_{diode-a}$ est ajoutée au circuit électrique représentant l'électrolyseur. Et la valeur du courant est définie par :

$$i(A) = \frac{V_C - TIN - V_{diode-c} - V_{diode-a}}{R_{\Omega}} \quad (5-24)$$

Le courant d'opération est calculé par l'équation précédente et la production des gaz est démarrée.

5.3.2.3 Opération en régime permanent

Dans cette étape l'hydrogène et l'oxygène sont déjà en production. La production des gaz au sein des cellules provoque l'apparition de bulles. L'ajout de R_c au circuit électrique et la modification de la TIN finissent par compléter la représentation électrique de tous les phénomènes de l'électrolyse d'eau en ajoutant la valeur de V_{θ} .

Le courant d'opération est défini maintenant par :

$$i(A) = \frac{V_c - TIN - V_{diode-c} - V_{diode-a}}{R_{\Omega} + R_{bulles}} \quad (5-25)$$

La limite de courant pour les conditions initiales données est définie par α et la tension du bus continu, et est donnée par :

$$i(A) = \frac{\alpha V_{bus} - TIN - V_{diode-c} - V_{diode-a}}{R_{\Omega} + R_{bulles}} \quad (5-26)$$

Chapitre 6 - Simulations à l'aide du module de simulation des électrolyseurs alcalins

6.1 Simulations à court-terme : influence de paramètres d'opération dans la réponse électrique au démarrage de l'électrolyseur

Plusieurs simulations ont été réalisées à différentes tensions d'entrée, températures, pressions et concentrations. Ces simulations ont été effectuées afin d'observer la réponse du système multi-physique-électrique. Toutes les simulations présentées ont été faites en utilisant la configuration de l'électrolyseur de l'IRH. Le logiciel de simulation utilisée est MATLAB/SIMULINK®.

6.1.1 Variation de la tension d'entrée

L'électrolyseur alcalin est contrôlé en tension par l'électronique de puissance utilisée. La figure 6-1 montre les résultats de simulation aux variations de α . La transitoire électrique de charge de la capacité du convertisseur est évaluée pour chaque valeur de α . Une constatation est que le temps d'établissement est plus long pour les valeurs plus élevées de α .

Le courant généré par l'imposition d'une tension et la réaction de l'électrolyseur selon son état initial, est montré dans la figure 6-2. Ces courants d'opération ont des évolutions ainsi que des limites différentes. Ceci montre le caractère de contrôlabilité sur la production d'hydrogène (directement lié au courant d'opération), pourtant la puissance transférée à l'électrolyseur peut être aussi asservie. Cette puissance absorbée par l'électrolyseur est affichée dans la figure 6-3.

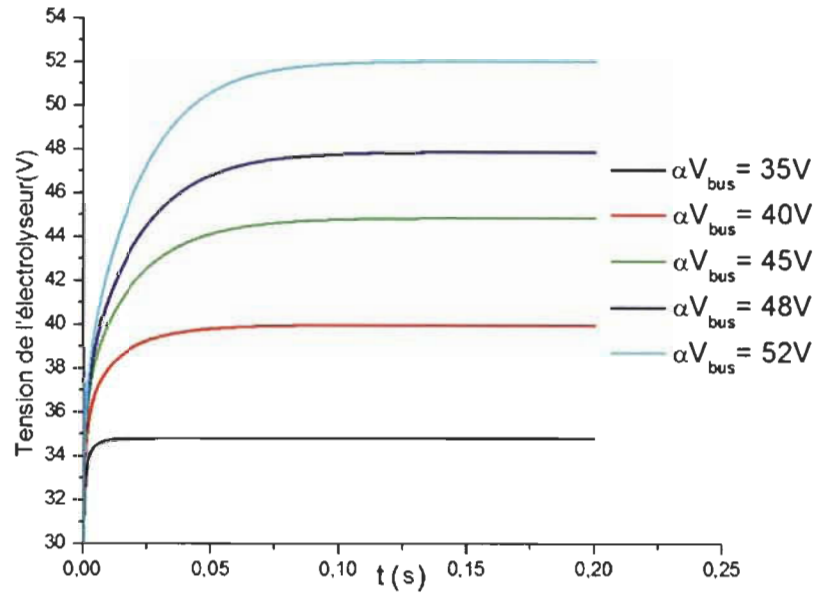


Figure 6-1 Tension de l'électrolyseur, Température 50°C, pression 1bar et concentration 30 w.t%.

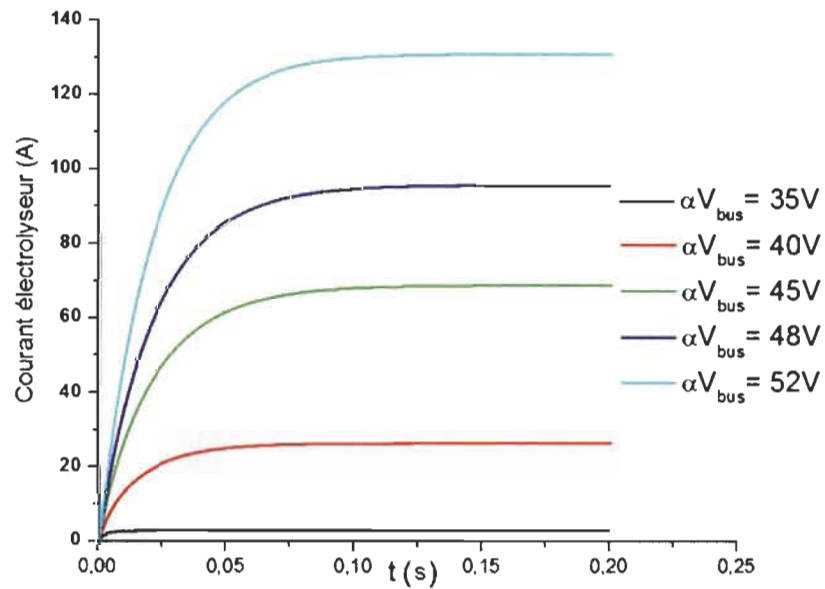


Figure 6-2 Courant de l'électrolyseur. Température 50°C, pression 1bar et concentration 30 w.t%.

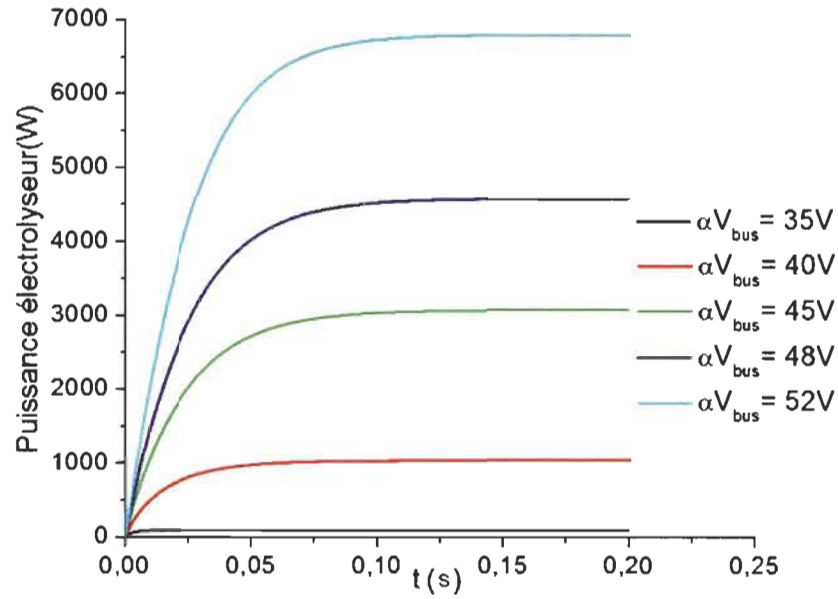


Figure 6-3 Puissance de l'électrolyseur. Température 50°C, pression 1bar et concentration 30 w.t%.

6.1.2 Impact de la température

Pour valider l'impact de la température sur la performance électrique de notre module de simulation, le rapport α a été fixé à 100%. Plusieurs simulations ont été faites dans le but de simuler la réaction électrique du système. La courbe de polarisation pour différentes températures est montrée dans la figure 6-4. En utilisant cette représentation graphique, les limites de courant pour chacune des températures peuvent être déterminées. Il en sort de cette simulation que des températures plus élevées génèrent des courants plus élevés. Il faut souligner que la tension limite pour toutes les simulations présentées dans ce cas, reste inchangée. Ensuite, la réponse en courant du système est présentée dans la figure 6-5 ainsi que le rendement HHV dans la figure 6-6.

La température influence favorablement le rendement énergétique de l'électrolyseur.

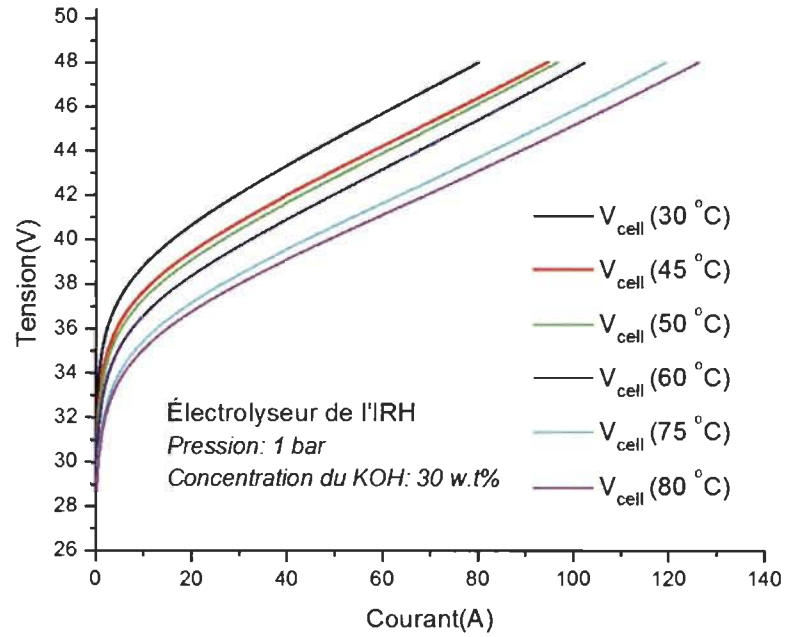


Figure 6-4 Courbe de polarisation. Électrolyseur à plusieurs températures, pression 1 bar et concentration 30 w.t% .

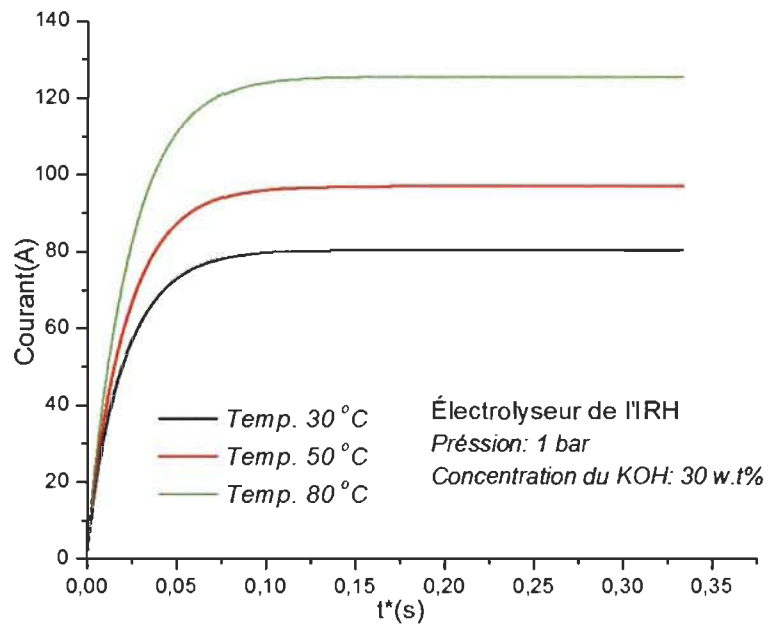


Figure 6-5 Évolution temporelle du courant. Électrolyseur à plusieurs températures, pression 1 bar et concentration 30 w.t% .

Un rendement HHV au-dessus de 100% est aperçu dans la phase transitoire de démarrage de l'électrolyseur. Dans cette phase l'apporte énergétique de la chaleur ($T\Delta S$) est important. Le taux de production d'hydrogène dans cette période est quasiment nul.

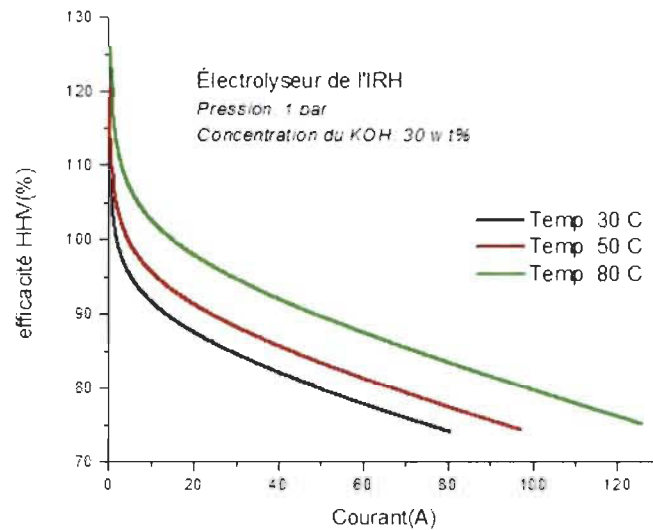


Figure 6-6 Efficacité du système. Électrolyseur à plusieurs températures, pression 1 bar et concentration 30 w.t%.

6.1.3 Impact de la pression

Les évolutions comparées des courbes caractéristiques tension-courant en fonction de la pression d'opération à une température constante de 80°C et une concentration de 30 w.t%, sont présentées dans la figure 6-7. Il en sort de cette simulation les constatations suivantes :

- à un courant donné, la tension de la cellule est proportionnelle à la pression.
- L'augmentation de la pression d'opération diminue sensiblement les courants absorbés par l'électrolyseur. L'évolution temporelle de ces courants est présentée dans la figure 6-8.

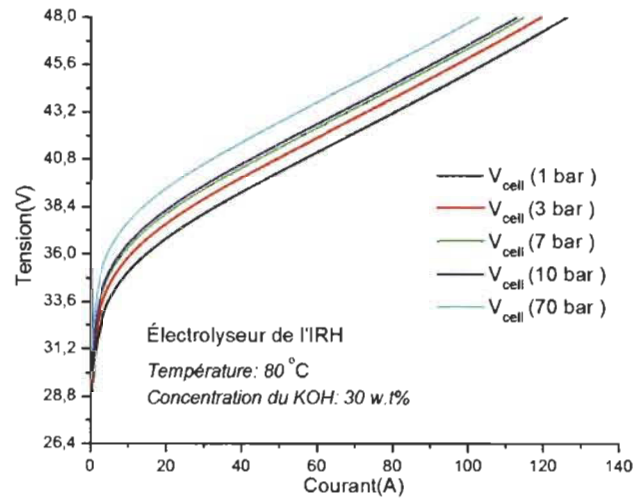


Figure 6-7 Courbe de polarisation à différentes pressions.

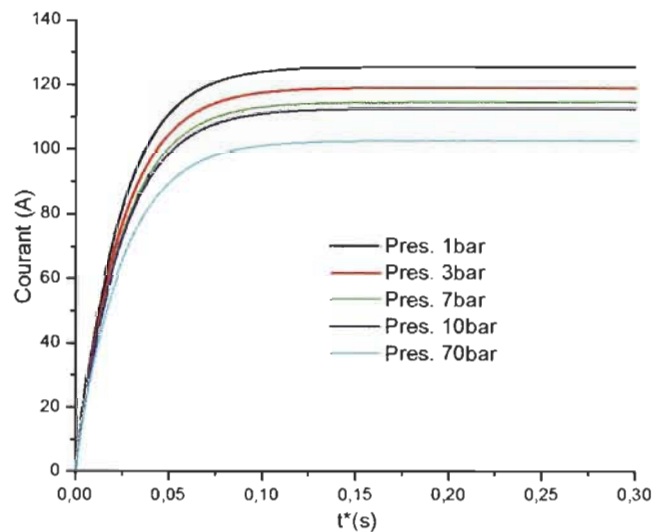


Figure 6-8 Réponse en courant. Simulation à différentes pressions, température 80°C et concentration 30 w.t%.

6.1.4 Impact de la concentration

Les simulations ont été faites à trois concentrations différentes. La figure 6-9 présente les courbes de polarisation respectives pour 15, 30 et 45 w.t%. Les résultats de simulation confirment ce qui a été dit auparavant par rapport à la concentration optimale d'opération, une concentration autour de 30 w.t% permet de faire fonctionner l'électrolyseur à un courant plus élevé en comparaison de celui obtenu pour 15 et 45 w.t%. Pourtant la

puissance la plus significative est trouvée pour la même concentration optimale. La figure 6-10 présente l'évolution de la puissance absorbée pour les trois concentrations qui ont été utilisées. L'évolution temporelle du courant est présentée dans la figure 6-11.

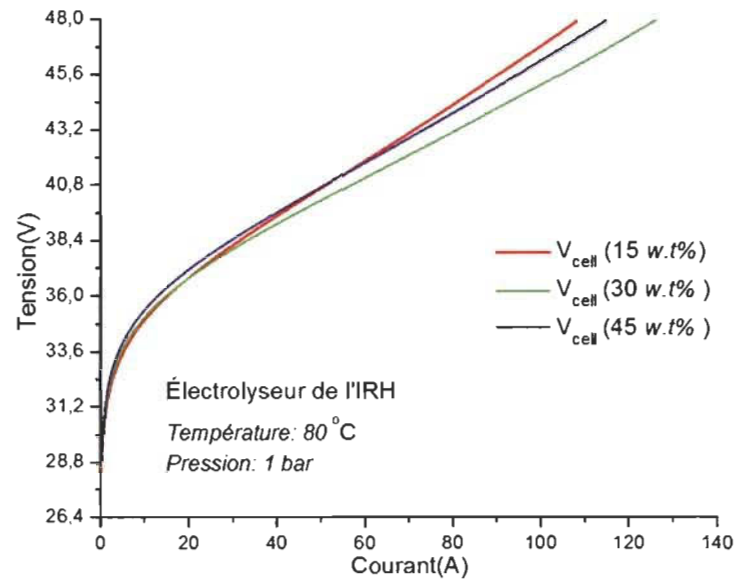


Figure 6-9 Courbe de polarisation. Simulation à plusieurs concentrations.

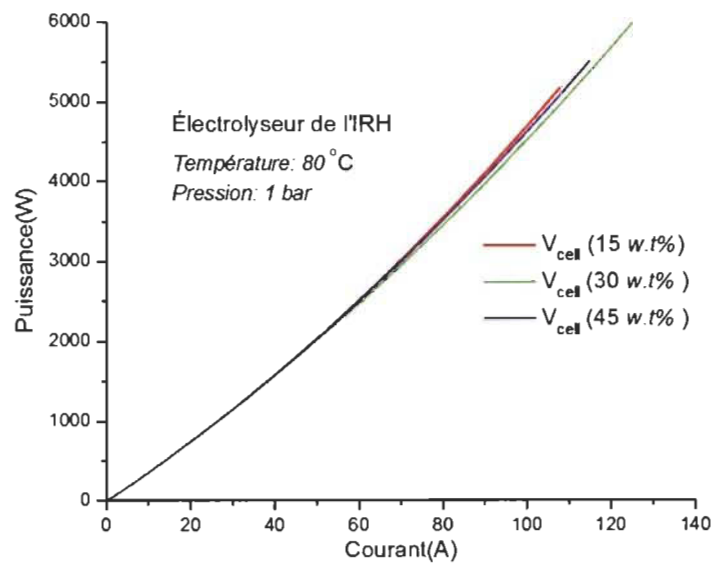


Figure 6-10 Puissance absorbée. Simulation à plusieurs concentrations.

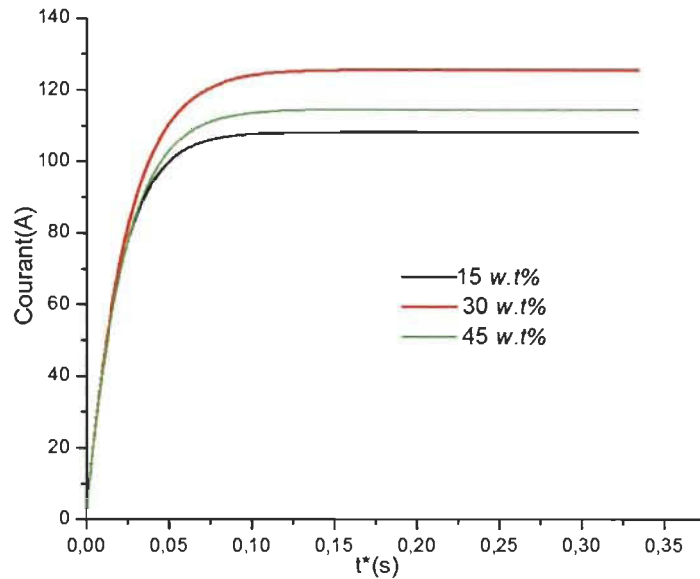


Figure 6-11 Évolution temporelle du courant. Simulation à plusieurs concentrations.

6.2 Simulations à long-terme : la réponse de l'électrolyseur dans un système énergétique

L'objectif de ces simulations à long-terme est d'utiliser le module de simulation des électrolyseurs proposé dans ce travail, pour un système énergétique fluctuant. Le module de simulation des électrolyseurs est composé du couplage du modèle multi-physique et du modèle électrique décrit dans le chapitre précédent. Le module de simulation des électrolyseurs est utilisé pour émuler le transfert de puissance et la production d'hydrogène d'un électrolyseur intégré à un système énergétique décentralisé avec l'influence d'une source éolienne. Normalement dans la simulation de production d'hydrogène et des systèmes énergétiques ayant des électrolyseurs, l'approche de modélisation des composants sous forme de fonction de transfert (FT) est très utilisée [54, 55 et 56]. Cette approche est une excellente option si l'électrolyseur opère en régime établi (la fonction de transfert ne dépend alors d'aucun paramètre d'opération de l'électrolyseur) mais cela n'est pas le cas dû au caractère intermittent des sources d'énergie renouvelable couramment utilisées et aux paramètres de fonctionnement de l'appareil. L'annexe A présente un exemple de la modélisation d'un électrolyseur donné en utilisant la technique de FT. Dans ce cas, la

température est incluse comme paramètre modifiant la FT d'absorption de puissance de l'électrolyseur modélisé.

La méthode d'analyse des systèmes énergétiques décentralisés tient comme objectif global de donner un aperçu du système dans le transfert et conversion d'énergie orienté vers la proposition de stratégies de commande et d'optimisation. En général les sources, les éléments de régulation, de cogénération et de charge sont modélisés à l'aide de ces FTs individuelles. Dans la plupart de cas les FTs sont des fonctions de premier ordre. Ceci résulte de plusieurs hypothèses qui simplifient la modélisation et négligent la dynamique d'opération des éléments modélisés.

6.2.1 *Mise en situation de l'électrolyseur dans les systèmes autonomes*

Les systèmes de génération d'énergie autonomes, aussi appelés micro-réseaux, utilisent largement les générateurs diesel comme source principale d'énergie dans le but de satisfaire la demande énergétique. Ces systèmes sont très utilisés dans les régions isolées où le coût de l'interconnexion au réseau principal distribué est très élevé. Cependant, au cours des dernières années, l'utilisation de sources d'énergie renouvelable a commencé à devenir une approche viable dans le but de diminuer la pollution des éléments utilisant des carburants fossiles. L'extraction du maximum d'énergie à partir des sources d'énergie renouvelables comme les turbines éoliennes et les panneaux solaires est donc un point très important à traiter dans les systèmes décentralisés [57].

Il existe des conséquences positives et négatives au fait d'ajouter ces types de sources non polluantes aux systèmes de génération, par exemple : la qualité de l'onde générée et la stabilité du réseau [58] sont des aspects qui doivent être évalués et contrôlés toujours en analysant le taux de pénétration de ces sources renouvelables en regard des normes d'opération préétablies du réseau. Le caractère fluctuant des ressources (vent et radiation solaire) impose ainsi un besoin de stockage d'énergie électrique afin de subvenir à la demande énergétique aux moments où les ressources renouvelables ne seront pas disponibles. Un second point qui doit également être traité est l'utilisation des charges supplémentaires pour réguler la stabilité du micro-réseau [59 et 60].

Les batteries sont généralement utilisées comme éléments de stockage d'énergie mais leur durée de vie et leur fragilité demeurent leurs principaux points faibles. D'autres solutions, appelées stockage tampon d'énergie, ont été envisagées afin de parer aux faiblesses des batteries [61]. Depuis quelques années, l'hydrogène a été proposé en tant que vecteur de stockage énergétique pour ce type d'infrastructures. Plusieurs projets [62 et 63] ont introduit l'ensemble électrolyseur-PAC dans le but de réguler le micro-réseau et de profiter de l'hydrogène comme méthode de stockage d'énergie. D'une autre part, plusieurs efforts dans l'intégration de l'électrolyseur ont été faits, mais certaines hypothèses sur l'opération et la modélisation de l'électrolyseur peuvent être améliorées.

6.2.2 *Topologie du système énergétique autonome étudié*

L'électrolyseur peut faire partie d'un ensemble d'éléments formant un micro-réseau décentralisé avec une source éolienne, tel que montrée dans la figure 6-12. Cette topologie a été choisie dans le but de représenter un transfert de puissance et un état d'opération intermittent de l'électrolyseur qui a pour conséquence une production d'hydrogène variant dans le temps. Cette dernière est le résultat de la variation de tension imposée à l'électrolyseur selon la stratégie de commande implantée afin d'opérer l'électrolyseur de manière contrôlée. La configuration adoptée est composée d'une source principale contrôlée, représentée par une Génératrice Diesel (GD). Une turbine éolienne comme deuxième source. Cette source est intermittente et la production énergétique dépend de la vitesse du vent. La charge du système (puissance demandé) est représentée par un profil réel. Ce profil a été extrait du logiciel commercial HOMER [64]. Le caractère fluctuant de l'énergie produite nécessite l'ajout d'un système régulation de puissance afin de ne pas perturber les micro-réseaux [65, 66 et 67]. Pour cela, un électrolyseur et un ballast (purement résistif) sont ajoutés au système. La figure 6-12 présente la topologie du système proposé pour les simulations à long-terme.

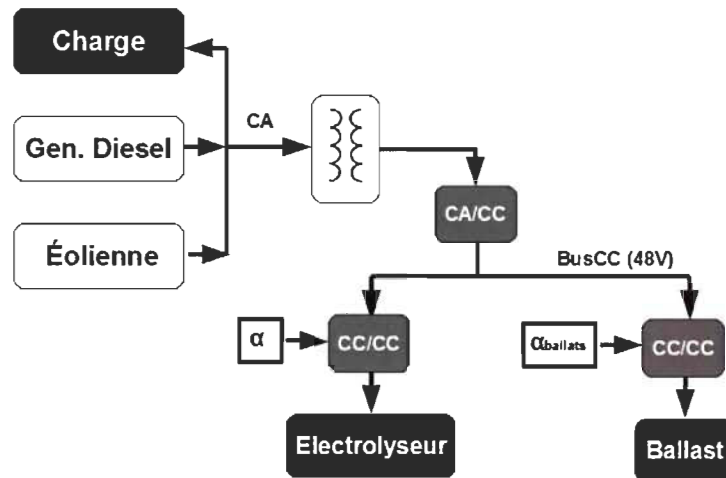


Figure 6-12 Topologie de micro-réseau utilisée pour cette étude

6.2.2.1 Hypothèses du système de simulation adopté

Plusieurs hypothèses doivent être considérées avant d'aborder le système à étudier :

1. La puissance produite sera toujours suffisante pour supporter la demande de la charge.
2. La tension du bus continu est considérée constante et régulée.
3. La concentration de l'électrolyte est toujours constante avec une valeur de 30 w.t%
4. La pression d'opération est toujours constante avec une valeur de 1bar
5. La température d'opération de l'électrolyseur est constante, une plage d'opération entre 30-80°C est considérée dans cette étude.
6. L'électrolyseur dégage de la chaleur, car la température ambiante est inférieure à la température d'opération de l'électrolyseur.
7. La régulation de la tension du bus continu sera faite par le convertisseur de puissance CA/CC.
8. Le rapport cyclique du convertisseur de puissance contrôlant le courant de l'électrolyseur tiendra toujours une valeur déterminée par la stratégie de commande proposée. Donc, l'électrolyseur travaillera en fonction de la quantité de puissance excédentaire produite.

9. Le ballast fonctionnera en mode esclave. Ce mode de fonctionnement définit le rapport cyclique de son convertisseur de puissance comme la valeur nécessaire pour qu'il puisse absorber la puissance qui n'a pas été prise par l'électrolyseur.

6.2.2.2 Puissance éolienne et la vitesse du vent

La machine Bergey Excel 10kW [68] a été utilisée comme turbine éolienne dans la topologie adoptée. La figure 6-13 présente une série de données expérimentales sur la puissance générée par la turbine mise en relation avec la vitesse du vent capté par les pales. Ces données expérimentales ont été trouvées dans la bibliothèque de turbines éoliennes du logiciel commercial HOMER.

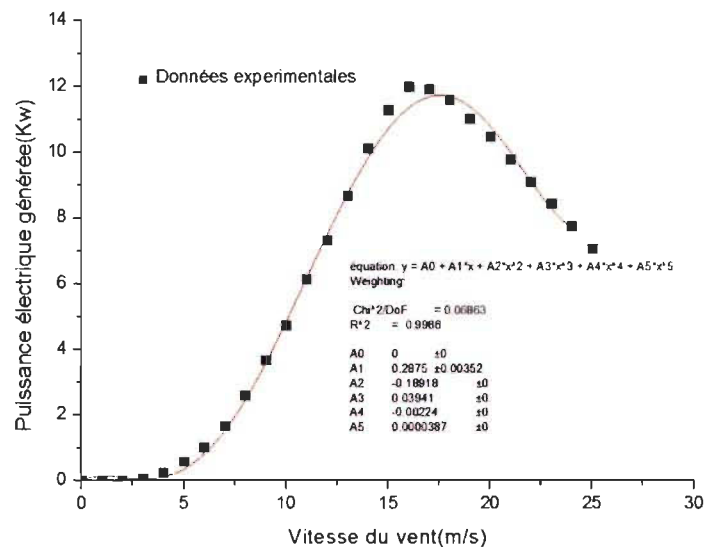


Figure 6-13 Données expérimentales de la puissance produite par l'éolienne en fonction de la vitesse du vent, ainsi qu'une corrélation proposée

Suite à une analyse des données présentées dans la figure précédente, il en sort une corrélation entre la vitesse moyenne du vent et la puissance produite par la turbine éolienne. Cette corrélation est :

$$P_{e\text{-}\text{éolienne}} \text{ (kW)} = av + bv^2 + cv^3 + dv^4 + ev^5 \quad (6-1)$$

Les cinq coefficients constants de l'équation 6-1 sont présentés dans le tableau 6-1.

Tableau 6-1 Paramètres de la corrélation entre la vitesse du vent et la puissance produite par l'éolienne.

| Constant | Value |
|----------|-----------|
| a | 0.2875 |
| b | -0.18918 |
| c | 0.03941 |
| d | -0.00224 |
| e | 0.0000387 |

6.2.2.3 Puissance produite par la génératrice diesel

Une génératrice diesel de 12kW a été utilisée comme source principale. La plage de puissance générée par cette source est :

$$5\text{kW} \leq P_{e-diesel} \leq 12\text{kW} \quad (6-2)$$

Donc, une limitation à la puissance minimale d'opération de la génératrice a été appliquée. Cette puissance minimale est fixée à 5kW et correspond au 42% de la puissance maximale d'opération. La puissance produite par la génératrice ($P_{e-diesel}$) dépend de la $P_{e-éolienne}$ et la $P_{e-demandée}$, et peut être calculée selon les trois rapports suivants entre ces dernières:

a) Si $P_{e-demandée} - P_{e-éolienne} \leq 0$ alors

$$P_{e-diesel} (\text{kW}) = 5$$

b) Si $P_{e-demandée} - P_{e-éolienne} \leq 5\text{kW}$ alors

$$P_{e-diesel} (\text{kW}) = 5$$

c) Si $P_{e-demandée} - P_{e-éolienne} > 5\text{kW}$ alors

$$P_{e-diesel} (\text{kW}) = P_{e-demandée} - P_{e-éolienne}$$

Où, $P_{e-demandée}$ est la puissance requise par la charge qui est émulée par un profil de charge.

6.2.2.4 Puissance disponible

La quantité de puissance disponible est déterminée par

$$P_{e-disponible} (W) = P_{e-diesel} + P_{e-éolienne} - P_{e-demandée} \quad (6-3)$$

Selon les trois différents cas expliqués ci-dessus (pour déterminer la valeur de $P_{e-diesel}$) la valeur de $P_{e-disponible}$ peut être classé comme suit :

- a) $P_{e-disponible} (kW) \geq 5$
- b) $P_{e-disponible} (kW) < 5$
- c) $P_{e-disponible} (kW) = 0$

Cette $P_{e-disponible}$ doit être absorbée afin que le micro-réseau ne soit pas perturbé ni en fréquence ni en tension [69]. Le ballast et l'électrolyseur sont les éléments qui doivent absorber cette quantité de puissance dans le but d'y empêcher une des perturbations. Alors, la puissance disponible peut être redéfinie comme :

$$P_{e-disponible} (W) = P_{e-ballast} + P_{e-électrolyseur} \quad (6-4)$$

6.2.2.5 Puissance absorbée par l'électrolyseur

Comme il a été démontré dans la première partie de ce chapitre, la puissance absorbée par l'électrolyseur dépend de plusieurs paramètres d'opération. La température, la pression, la concentration et la tension appliquée sont les principaux facteurs déterminants cette puissance et ainsi le courant et la production d'hydrogène. Dans cette deuxième partie, qui a comme but principal l'analyse de la réponse en régime établi de l'électrolyseur alimenté par une source fluctuante dans le temps, la pression et la concentration restent des paramètres fixes et constants déterminés par le genre d'électrolyseur émulé. Cependant, la température est une entrée du système qui sert à évaluer l'importance de ce paramètre dans l'absorption de puissance et la production de gaz.

L'ajout d'un module capable d'estimer la température de l'électrolyseur en fonction des caractéristiques thermiques de l'appareil, les échanges de chaleur avec les systèmes qui interagissent, les pertes de chaleur dues aux gaz produits et la puissance dissipée par les composants des cellules, est possible avec ce système d'émulation des électrolyseurs. Pour l'instant dans ces simulations, nous avons considéré trois différentes valeurs constantes pour la température d'opération de l'électrolyseur simulé. La puissance d'opération ou absorbée par l'électrolyseur ($P_{e\text{-}électrolyseur}$) peut être estimé par :

$$P_{e\text{-}électrolyseur} (W) = \alpha V_{bus} i \quad (6-5)$$

Le courant i présenté dans l'équation précédente est calculé par l'équation 5-26 qui représente le courant de l'électrolyseur en fonction de la tension imposée en régime électrique établi. Alors, la $P_{e\text{-}électrolyseur}$ est calculée en utilisant l'équation 6-6.

$$P_{e\text{-}électrolyseur} (W) = \alpha V_{bus} \left(\frac{\alpha V_{bus} - TIN - V_{diode-c} - V_{diode-a}}{R_{\Omega} + R_{bulles}} \right) \quad (6-6)$$

La puissance maximale ($P_{e\text{-}électrolyseur-max}$) d'opération de l'électrolyseur pour une température d'opération fixe est donnée lorsque $\alpha=1$. Par contre, la puissance minimale d'opération ($P_{e\text{-}électrolyseur-min}$) est définie à 100W, ceci afin d'empêcher l'électrolyseur d'opérer dans la zone de basse puissance où la production des gaz peut être mêlée (l'hydrogène avec l'oxygène). Il faut souligner qu'un pourcentage supérieur à 4% d'hydrogène dans l'oxygène est dangereux sous risque d'explosion et que l'oxygène dans l'hydrogène diminue la qualité du gaz.

6.2.2.6 Contrôle de l'électrolyseur

L'électrolyseur a été commandé en tension, c'est-à-dire : la tension imposée aux bornes de l'électrolyseur dépend de la valeur de α . Une simple stratégie de contrôle a été utilisée dans cette étude afin de pouvoir asservir la puissance absorbée par l'électrolyseur. La valeur de α a été divisée en trois différentes parties : La première est définie par la condition suivante, lorsque $P_{e-disponible} \leq P_{e\text{-}électrolyseur-min}$, la valeur de α est mise à zéro. C'est-à-dire : l'électrolyseur est éteint, le but est de ne pas produire de mauvais gaz ou risque d'explosion.

La deuxième partie compare les puissances de l'électrolyseur selon la condition suivante : $P_{e\text{-électrolyseur-min}} < P_{e\text{-disponible}} < P_{e\text{-électrolyseur-max}}$. Pour cette condition d'opération la valeur de α est calculée en utilisant un correcteur proportionnel.

$$\alpha = 0.94 \frac{P_{e\text{-disponible}}}{P_{e\text{-électrolyseur}}} + 0.003 (P_{e\text{-disponible}} - P_{e\text{-électrolyseur}}) \quad (6-7)$$

Où Le rapport α est adimensionnel et la constante 0.003 est exprimée en $[W^{-1}]$.

La Troisième partie de la stratégie de commande est donnée par la condition de puissance suivante : $P_{e\text{-disponible}} \geq P_{e\text{-électrolyseur-max}}$, la valeur de α est mise égal à 1.

En conséquence, la puissance que l'électrolyseur n'est plus capable d'absorber, est envoyée au ballast. Donc, la puissance d'opération du ballast est définie comme :

$$P_{e\text{-ballast}} (W) = P_{e\text{-disponible}} - P_{e\text{-électrolyseur}} \quad (6-8)$$

6.2.3 Analyse de la réponse électrique de l'électrolyseur

6.2.3.1 Cadre de la simulation

Le profil de vent correspondant à une semaine dans une île de l'Indonésie est présenté dans la figure 6-14. Ce profil a été introduit au système afin d'estimer la puissance éolienne produite en utilisant la corrélation 6-1.

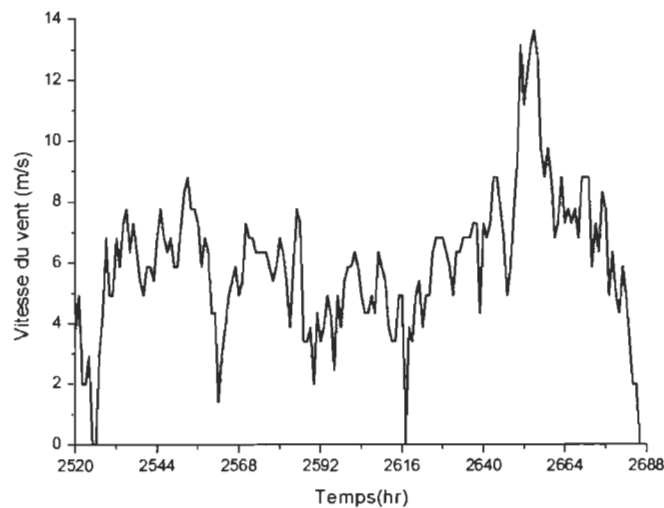


Figure 6-14 Profil horaire annuel du vent extrait du logiciel HOMER pour une île indonésienne.

La figure 6-15 présente une estimation (de la semaine choisie) de la $P_{e-diesel}$, la $P_{e-éolienne}$ et la $P_{e-demandée}$.

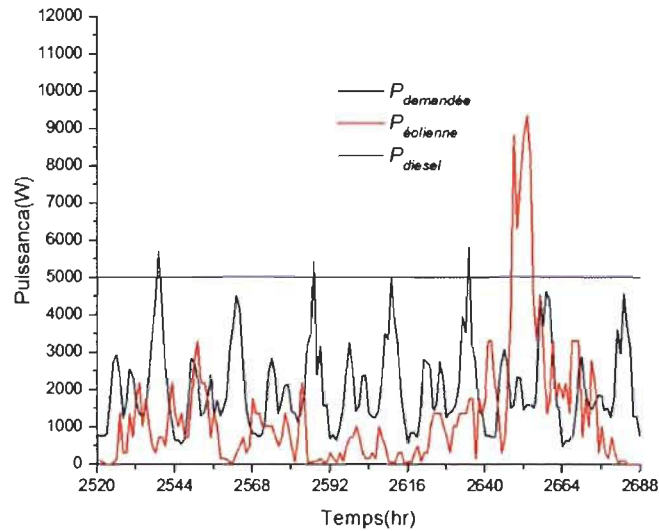


Figure 6-15 Puissance produite par l'éolienne, par la génératrice diesel et celle demandée par la charge.

La figure 6-16 présente la $P_{e-disponible}$ (pour la semaine choisie) selon les profils de vent et de charge employés.

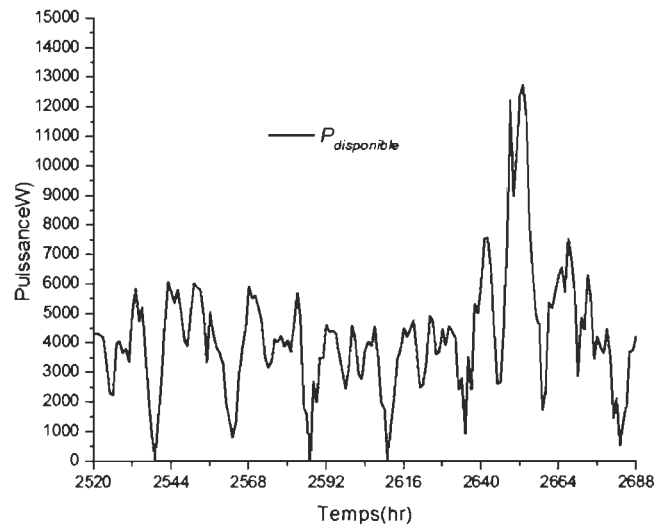


Figure 6-16 Puissance disponible dans le micro-réseau

6.2.3.2 Tension de l'électrolyseur

La tension imposée aux bornes de l'électrolyseur a été asservie en utilisant la stratégie de commande expliquée ci-dessus. Cette tension a une valeur maximale de 48V. Les résultats de simulation pour les trois températures sont présentés dans la figure 6-17. La variation de la tension d'opération de l'électrolyseur permet d'en tirer le maximum de courant pour la puissance disponible dans le système énergétique. La tension de l'électrolyseur ainsi que les paramètres de fonctionnement et l'état de l'électrolyseur vont définir le courant de fonctionnement de l'appareil.

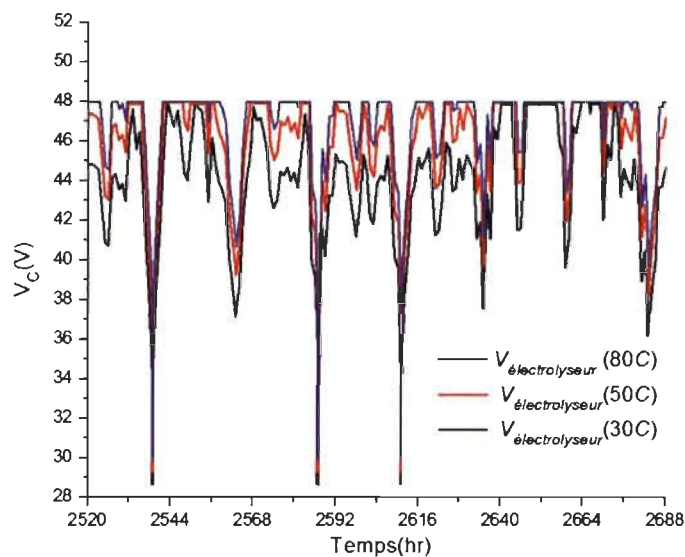


Figure 6-17 Tension contrôlée d'opération de l'électrolyseur

6.2.3.3 Courant, rendement et taux production d'hydrogène de l'électrolyseur

Le courant d'opération de l'électrolyseur à la tension imposée (et commandée) par l'électronique de puissance utilisée dans ce cas-là (voir chapitre 5), est présenté pour les trois températures constantes d'opération de l'électrolyseur dans la figure 6-18. Ce courant est la réaction électrique de l'électrolyseur. Un courant d'opération égal à zéro est aperçu lorsque l'électrolyseur n'est pas en opération, c'est-à-dire : une puissance disponible inférieure à 100W.

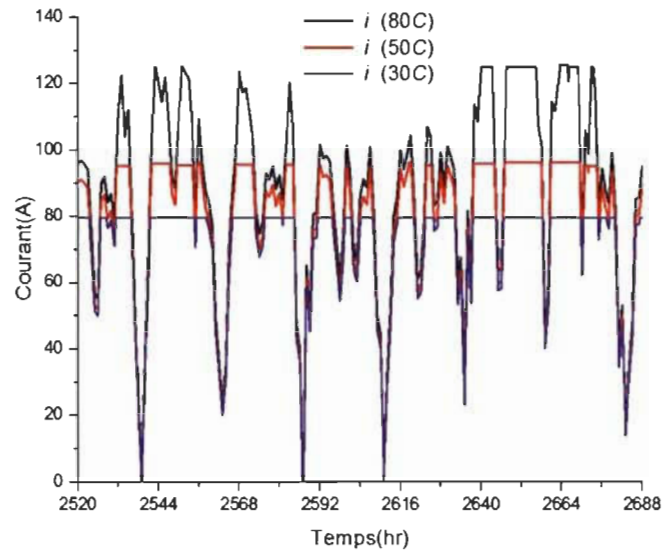


Figure 6-18 Réponse de courant de l'électrolyseur. Simulations à plusieurs températures

L'estimation du rendement d'opération de l'électrolyseur est présentée dans la figure 6-19. Un rendement au dessus de 100% est observé lorsque l'électrolyseur s'éteint. Ceci est tout à fait normal puisque la production d'hydrogène est quasiment nulle et la tension d'opération est plus basse que la tension HHV.

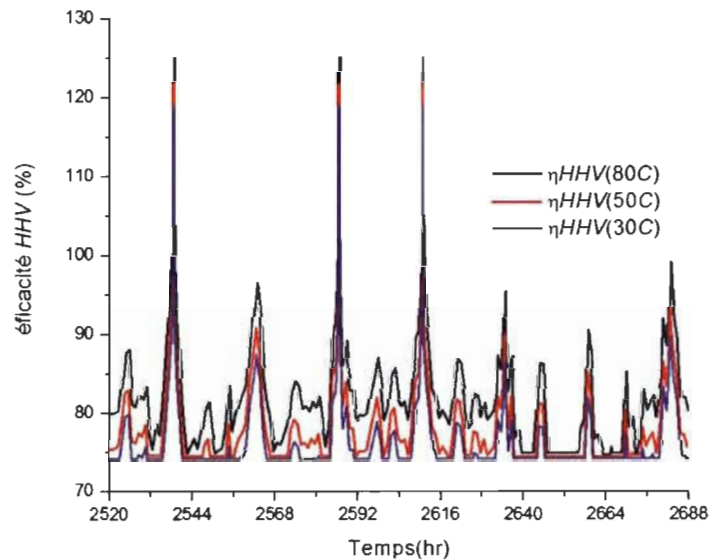


Figure 6-19 Efficacité HHV de l'électrolyseur. Simulations à plusieurs températures pour l'électrolyseur de l'IRH

La production d'hydrogène pour le cadre et conditions de simulation considérées, est présentée dans la figure 6-20.

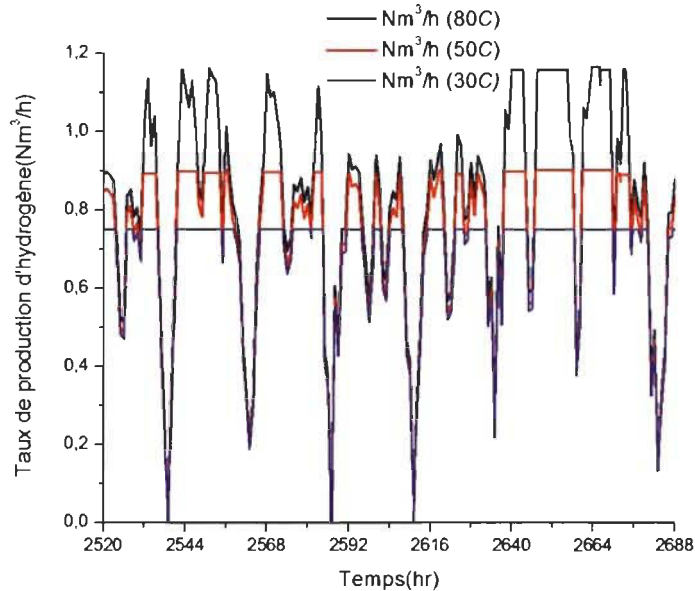


Figure 6-20 Taux de production d'hydrogène. Simulations à plusieurs températures pour l'électrolyseur de l'IRH.

6.2.3.4 Puissance absorbée par l'électrolyseur

L'électrolyseur est supposé travailler à température constante. Trois différentes températures ont été tenues en compte pour les simulations réalisées ainsi qu'une tension maximale d'opération de l'électrolyseur égale à 48V; les résultats de simulation pour 30, 50 et 80°C sont présentés dans les figures 6-21, 6-22 et 6-23 respectivement. La puissance maximale d'opération trouvée pour chaque température utilisée est mise en évidence dans les résultats de simulations. Ces résultats sont en accord avec ceux qui ont été présentés dans la première des sections contenues dans ce chapitre.

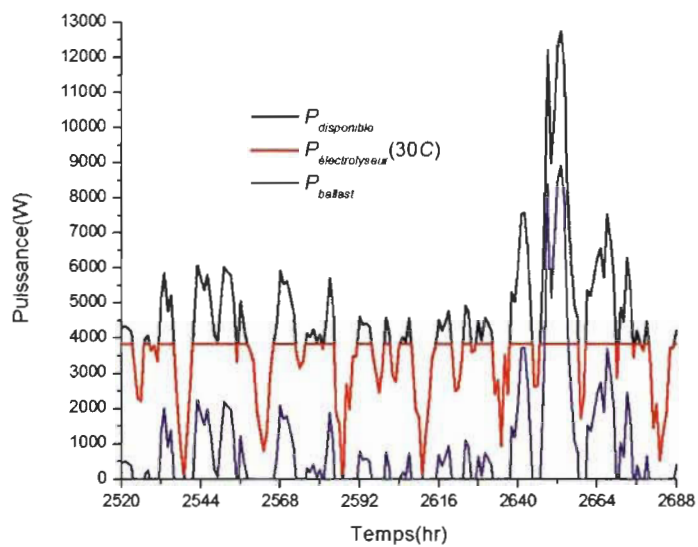


Figure 6-21 Puissance absorbée par l'électrolyseur à 30°C et par le ballast.

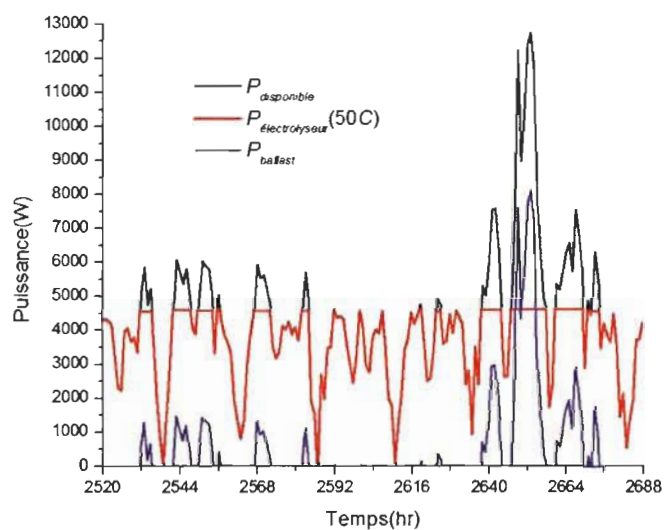


Figure 6-22 Puissance absorbée par l'électrolyseur à 50°C et par le ballast.

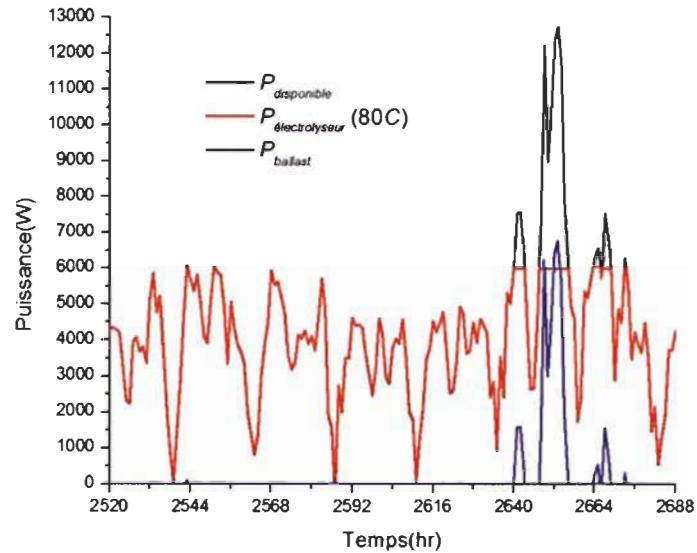


Figure 6-23 Puissance absorbée par l'électrolyseur à 80°C et par le ballast.

6.2.4 Analyse de la production d'hydrogène

6.2.4.1 Cadre de simulation

Afin d'estimer la production d'hydrogène et la consommation énergétique correspondante, une simulation sur une année a été faite. Cette dernière utilise un profil de vent et de charge sur douze mois dans le but de recréer les conditions de simulation dans la topologie proposée dans ce chapitre. La figure 6-24 présente le profil du vent injecté au système autonome.

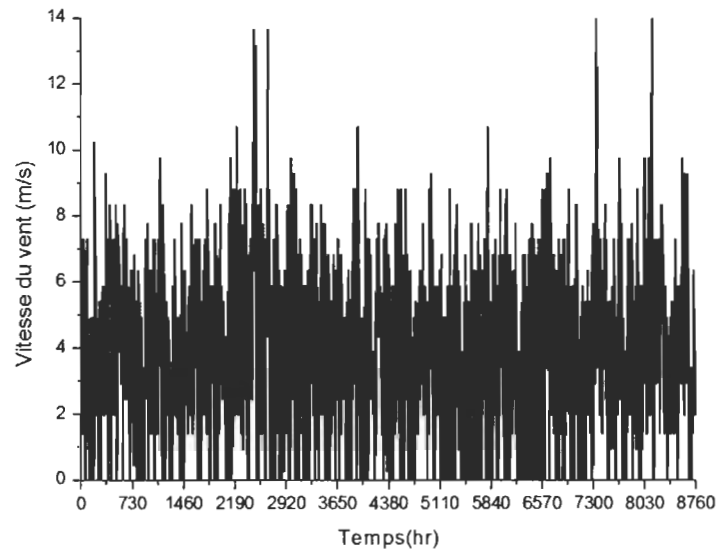


Figure 6-24 Profil annuel de vitesse du vent utilisé.

La $P_{e-diesel}$, la $P_{e-éolienne}$ et la $P_{e-demandée}$, pour l'ensemble des simulations effectuées sont présentées dans la figure 6-25 sur une année.

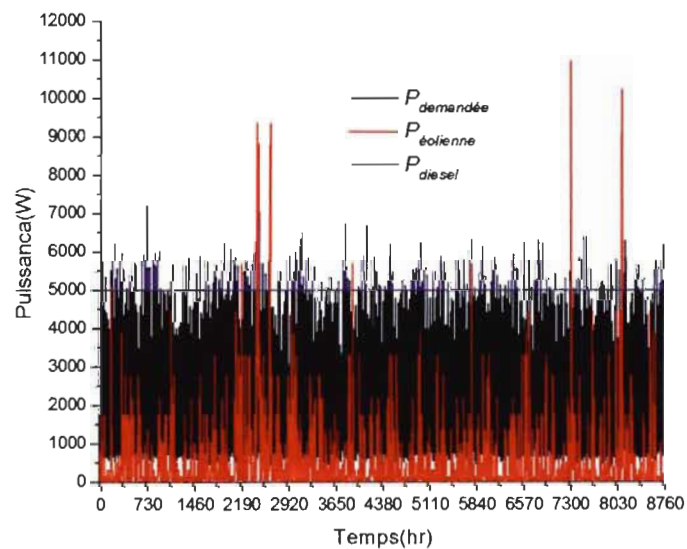


Figure 6-25 Profil annuelle de puissance produite par l'éolienne, par la génératrice diesel et celle demandée par la charge.

Le profil annuelle de $P_{e-disponible}$ du système est présenté dans la figure 6-26.

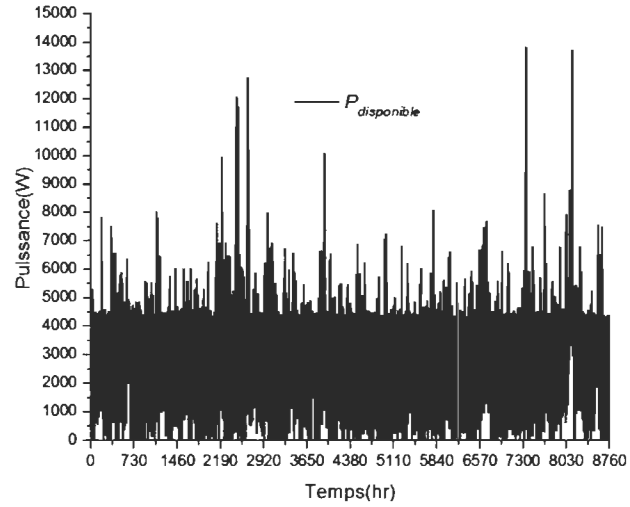


Figure 6-26 Profil annuelle de puissance disponible dans le micro-réseau

Le profil annuelle de $P_{e\text{-électrolyseur}}$ pour une température d'opération supposée constante à 50°C est présentée dans la figure 6-27; et également celui de la puissance du ballast.

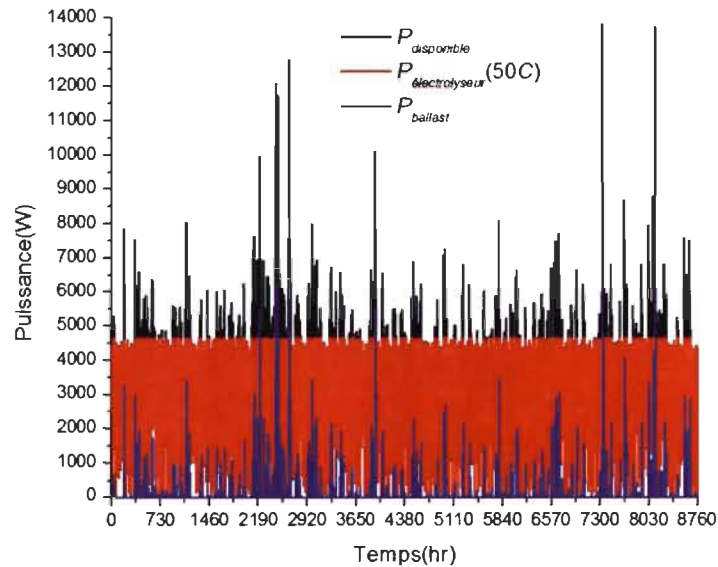


Figure 6-27 Profil annuelle de puissance absorbée par l'électrolyseur et par le ballast. Électrolyseur à 50°C.

6.2.4.2 Production d'hydrogène et consommation énergétique

La production cumulée annuelle d'hydrogène a été estimée pour trois différentes températures d'opération de l'électrolyseur et est présentée dans la figure 6-28.

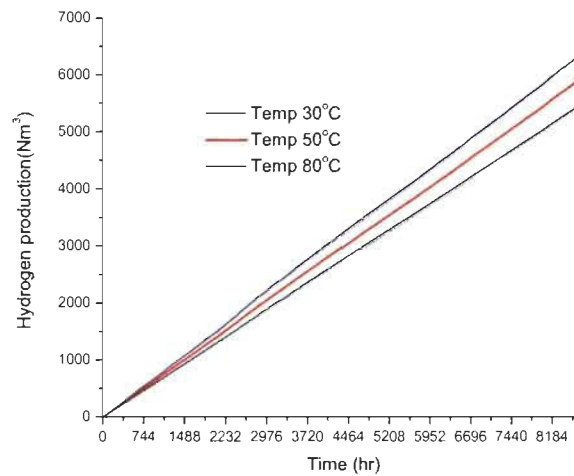


Figure 6-28 Production annuelle d'hydrogène à différentes températures constantes de fonctionnement.

Une comparaison mensuelle entre l'énergie disponible par mois et celle absorbée par l'électrolyseur (et convertie en hydrogène) et le ballast, est présentée dans la figure 6-29. Cependant, la figure 6-30 présente le pourcentage (base mensuelle) de l'énergie utilisée par l'électrolyseur pour produire de l'hydrogène par rapport à l'énergie totale disponible du système autonome. La production d'hydrogène mensuelle d'hydrogène est finalement présentée dans la figure 6-31.

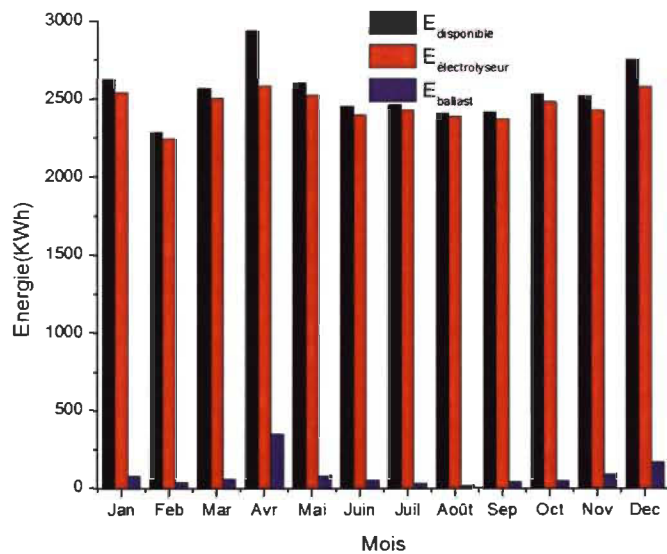


Figure 6-29 Comparaison mensuelle énergétique. Électrolyseur à 50°C,

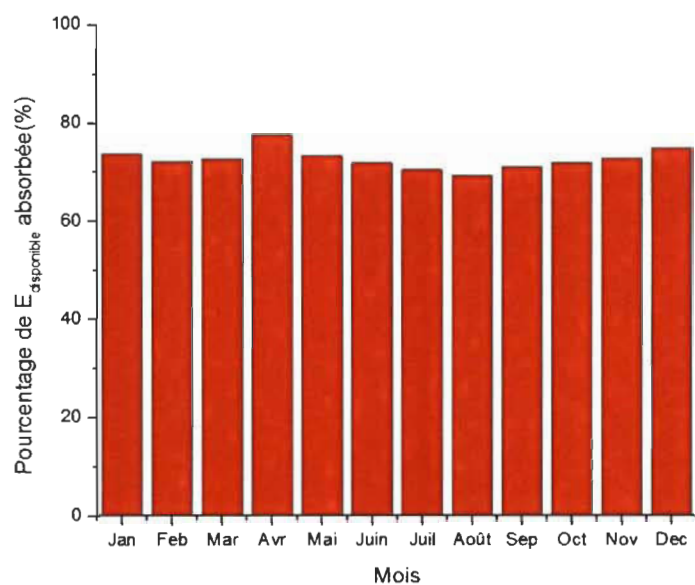


Figure 6-30 Portion énergétique absorbée mensuellement par l'électrolyseur à 50°C.

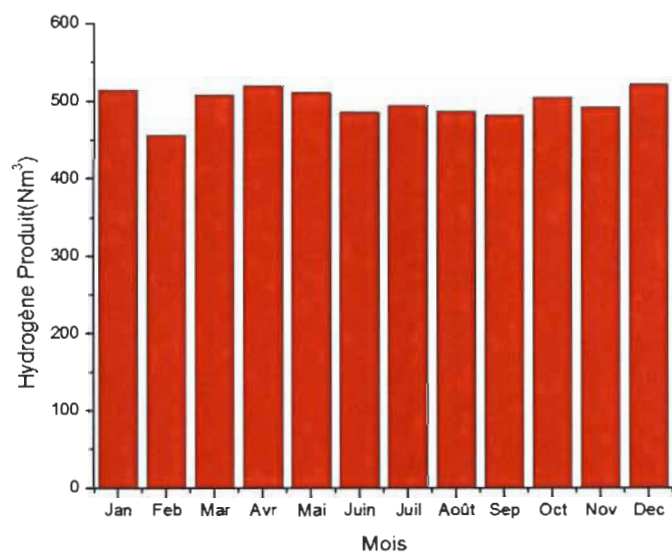


Figure 6-31 Hydrogène produit mensuellement. Électrolyseur à 50°C.

Chapitre 7 - Conclusions

Une étude critique et étendue de la bibliographie concernant les différents domaines liés à l'électrolyse alcaline, a permis d'identifier différentes contributions pouvant donner lieu à une amélioration de la modélisation des électrolyseurs alcalins. Les modèles empiriques couramment utilisés présentent l'avantage majeur de reproduire les données expérimentales avec fiabilité. Les corrélations employées sont généralement des fonctions mathématiques comportant des constantes dont les valeurs sont ajustées, mais à partir d'un grand nombre de données. Les corrélations ne différencient pas l'impact et l'effet des phénomènes physiques. Les modèles empiriques constituent une représentation figée de la réalité de l'électrolyseur et la variation de l'un des paramètres compromet la justesse des valeurs des coefficients utilisés. Ces constatations nous ont poussé à chercher une alternative plus générale et surtout plus modulable tenant compte de l'ensemble des effets physiques identifiés.

Un modèle multi-physique a été réalisé tenant compte des effets thermodynamiques, électrochimiques, diphasiques et géométriques. A cet effet, une représentation sous MATLAB/SIMULINK® a été faite afin de réaliser des simulations faisant intervenir les paramètres physiques. Après avoir introduit les caractéristiques physiques et géométriques d'un électrolyseur donné, le modèle permet d'estimer la tension réversible et les différentes surtensions liées aux effets multi-physiques identifiés. De plus, le modèle permet de calculer le taux de production ainsi que la quantité d'hydrogène produite, pour différents paramètres opératoires. La comparaison des simulations réalisées pour différentes conditions de températures et de pressions avec les données expérimentales provenant d'un électrolyseur alcalin a permis de valider le modèle et de montrer son caractère versatile et donc générique. Cette capacité de pouvoir décrire différents électrolyseurs alcalins et de reproduire avec fiabilité leurs courbes caractéristiques courant-tension (V, i) sans avoir recours à de nombreuses expérimentations, constitue l'atout majeur de cette approche. Les

résultats des simulations comparés aux données expérimentales ont montré une bonne concordance pour les différentes conditions testées avec écart relatif ne dépassent pas 0.9%. Les simulations ont montré que l'augmentation de la température de l'électrolyte entraîne une diminution de la tension de la cellule et une augmentation du courant, de la puissance absorbée par l'électrolyseur et du taux de production d'hydrogène. Une augmentation de la pression opératoire engendre une augmentation de la tension de l'électrolyseur et une diminution du taux de production d'hydrogène. Les industriels préfèrent utiliser des électrolyseurs sous pression pour diminuer l'énergie consommée dans les auxiliaires (compresseur) qui fait chuter le rendement global de l'électrolyseur. Dans l'objectif d'optimiser la gestion de l'électrolyseur afin d'accroître son efficacité énergétique, une transcription électrique du modèle multi-physiques est proposée, faisant appel à des résistances et des diodes pour modéliser le comportement de l'électrolyseur.

La représentation sous forme de composantes électriques des phénomènes de l'électrolyse de l'eau, a permis de proposer un modèle électrique. Ce dernier est couplé au modèle multi-physique afin d'obtenir un module de simulation (multi-physique-électrique) des électrolyseurs alcalins. Le module ainsi proposé intègre l'évolution dynamique électrique temporelle dans l'ensemble des simulations. L'impact des interfaces électriques (électronique de puissance utilisée, source d'alimentation et systèmes tampons d'énergie) sur la production d'hydrogène est inclus en utilisant cette nouvelle approche de simulation. Un deuxième apport qui a été fait en proposant le module électrique, réside dans la possibilité de simuler et d'analyser l'impact de l'utilisation des électrolyseurs dans les systèmes d'énergie renouvelable et systèmes hybrides. Un troisième apport consiste à déterminer la capacité de déterminer l'absorption de puissance de l'électrolyseur et de calculer la production d'hydrogène en fonction des variations temporelles des sources de puissance. Cette dernière contribution a permis d'estimer les taux de production d'hydrogène pour des sources intermittentes de nature renouvelable (éolienne).

Le module de simulation électrique, étant connecté au modèle multi-physique, permet de caractériser l'ensemble des électrolyseurs alcalins. Cette approche plus simple permet un meilleur dimensionnement de l'électrolyseur, d'optimiser son fonctionnement et sa gestion. L'utilisation conjointe du module multi-physique et électrique permet d'obtenir un outil de diagnostic fiable de l'électrolyseur modélisé, un outil assez robuste pour être utilisé dans la

proposition de système de commande et une estimation en temps réel du taux de production d'hydrogène et des rendements énergétiques.

Bibliographie

- [1] Martin Zerta, Patrick R. Schmidt, Christoph Stiller, Hubert Landinger, Alternative World Energy Outlook (AWEO) and the role of hydrogen in a changing energy landscape, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 33, Issue 12, June 2008, Pages 3021-3025.
- [2] J .D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, Catalysis Today, Volume 139, Issue 4, January 2009, Pages 244-260.
- [3] E. Bernier, Récupération d'oxygène entre un électrolyseur et une pile à combustible, Mémoire, Université du Québec à Trois-Rivières, 2004.
- [4] E. Bernier, J. Hamelin, K. Agbossou, T. K. Bose, Electric round-trip efficiency of hydrogen and oxygen-based energy storage, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 30, Issue 2, February 2005, Pages 105-111.
- [5] G. Sadstede, Moderne Elektrolyseverfahren für die wasserstoff-technologie, Chem. Ing. Tech, 61, 349-361, 1989.
- [6] <http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89lectrolyse>
- [7] S. Kelouwani, Stratégie de commande d'un système à énergie renouvelable avec stockage d'hydrogène, Mémoire, Université du Québec à Trois-Rivières, 2002.
- [8] K. Agbossou, R. Chahine, J. Hamelin, F. Laurencelle, A. Anouar, J. -M. St-Arnaud, T. K. Bose, Renewable energy systems based on hydrogen for remote applications, Journal of Power Sources, Volume 96, Issue 1, 1 June 2001, Pages 168-172.
- [9] Ø. Ulleberg, Stand-alone power systems for the future : Optimal design, operation & control of solar-hydrogen energy systems, Ph.D dissertation, Norwegian University of Science and Technology. 1998.
- [10] S. Dutta, Technology assessment of advanced electrolytic hydrogen production, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 15, Issue 6, 1990, Pages 379-386.
- [11] R. Renaud, R.L. LeRoy, Separator materials for use in alkaline water electrolyzers, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 7, Issue 2, 1982, Pages 155-166.
- [12] Ø. Ulleberg, Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 28, Issue 1, January 2003, Pages 21-33.
- [13] D. Connolly, H. Lund, B.V. Mathiesen, M. Leahy, A review of computer tools for analysing the integration of renewable energy into various energy systems, Applied Energy, Volume 87, Issue 4, April 2010, Pages 1059-1082.

- [14] A. Roy, S. Watson, D. Infield, Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 31, Issue 14, November 2006.
- [15] G. Schiller, R. Henne, P. Mohr, V. Peinecke, High performance electrodes for an advanced intermittently operated 10-kW alkaline water electrolyzer, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 23, Issue 9, September 1998, Pages 761-765.
- [16] Hug W, Bussmann H, Brinner A. Intermittent operation and operation modeling of an alkaline electrolyzer. *Int J Hydrogen Energy* 1993;18(12):973–977.
- [17] J. Udagawa, P. Aguiar, N.P. Brandon, Hydrogen production through steam electrolysis: Model-based dynamic behaviour of a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell, *Journal of Power Sources*, Volume 180, Issue 1, 15 May 2008, Pages 46-55.
- [18] K. Zeng, D. Zhang, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Progress in Energy and Combustion Science*, In Press, Corrected Proof, Available online 1 December, 2009.
- [19] Takahashi, R.; Kinoshita, H.; Murata, T.; Tamura, J.; Sugimasa, M.; Komura, A.; Futami, M.; Ichinose, M.; Ide, K.; , "Output Power Smoothing and Hydrogen Production by Using Variable Speed Wind Generators," *Industrial Electronics, IEEE Transactions on* , vol.57, no.2, pp.485–493, Feb. 2010.
- [20] A. Garrigos, J.M. Blanes, J.A. Carrasco, J.L. Lizan, R. Beneito, J.A. Molina, 5 kW DC/DC converter for hydrogen generation from photovoltaic sources, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 35, Issue 12, June 2010, Pages 6123-6130.
- [21] Ozcan Atlam, Mohan Kolhe, Equivalent electrical model for a proton exchange membrane (PEM) electrolyser, *Energy Conversion and Management*, Volume 52, Issues 8-9, August 2011, Pages 2952-2957.
- [22] Jose G. Garcia Clua, Hernan De Battista, Ricardo J. Mantz, Control of a grid-assisted wind-powered hydrogen production system, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 35, Issue 11, June 2010, Pages 5786-5792.
- [23] F. Laurencelle, Étude d'un système d'énergies renouvelables à base d'hydrogène, *Mémoire, Université du Québec à Trois-Rivières*, 2001.
- [24] Doumbia, M.L.; Agbossou, K.; Proulx, C.-L.; , "Lab VIEW modelling and simulation of a hydrogen based photovoltaic/wind energy system," *Advanced Electromechanical Motion Systems & Electric Drives Joint Symposium*, 2009. *ELECTROMOTION 2009*. 8th International Symposium on , vol., no., pp.1-6, 1-3 July 2009.
- [25] Rodney L. LeRoy, Christopher T. Bowen, and Donald J. LeRoy, J. The Thermodynamics of Aqueous Water Electrolysis, *Electrochem. Soc.* 127, 1954 (1980).
- [26] R.J. Gilliam, J.W. Graydon, D.W. Kirk, S.J. Thorpe, A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and

temperatures, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 32, Issue 3, Fuel Cells, March 2007, Pages 359-364.

[27] NIST-JANAF tables.

[28] G. Akerlof, P. Bender, The Density of Aqueous Solutions of Potassium Hydroxide, *Journal of the American Chemical Society* 1941 63 (4), 1085-1088.

[29] Dawn M. See and, Ralph E. White. Temperature and Concentration Dependence of the Specific Conductivity of Concentrated Solutions of Potassium Hydroxide. *Journal of Chemical & Engineering Data* 1997 42 (6), 1266-1268.

[30] D. Lumanauw, Hydrogen bubble characterization in alkaline water electrolysis, Mémoire, University of Toronto, 2002.

[31] Montoneri, E. Evaluation of asbestos composite separators in advanced water. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 18, 280-287. 1988.

[32] R. S. YEO, J. MCBREEN, G. KISSEL, F. KULESA & S. SRINIVASAN, Perfluorosulfonic acid (Nafion) membrane as separator for advanced alkaline water electrolyser, submitted for publication in *J. appl. Electrochem.* BNL Report 27136.

[33] Takashi Ohmori, Kenjiro Tachikawa, Katsuyuki Tsuji, Katsuhiro Anzai, Nickel oxide water electrolysis diaphragm fabricated by a novel method, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 32, Issue 18, December 2007, Pages 5094-5097

[34] H. Vandenborre, R. Leysen, H. Nackaerts, D. Van der Eecken, Ph. Van Asbroeck, W. Smets, J. Piepers, Advanced alkaline water electrolysis using inorganic membrane electrolyte (I.M.E.) technology, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 10, Issue 11, 1985, Pages 719-726.

[35] Ph. Vermeiren, W. Adriansens, J.P. Moreels, R. Leysen, Evaluation of the Zirfon® separator for use in alkaline water electrolysis and Ni-H₂ batteries, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 23, Issue 5, May 1998, Pages 321-324.

[36] M.J. De Giz, G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, S. Srinivasan, A.J. Appleby, The hydrogen evolution reaction on amorphous nickel and cobalt alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 20, Issue 6, June 1995, Pages 423-427.

[37] M.F. Kibria, M.Sh. Mridha, A.H. Khan, Electrochemical studies of a nickel electrode for the hydrogen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 20, Issue 6, June 1995, Pages 435-440.

[38] Tie-chui YUAN, Rui-di LI, Ke-chao ZHOU, Electrocatalytic properties of Ni-S-Co coating electrode for hydrogen evolution in alkaline medium, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 17, Issue 4, August 2007, Pages 762-765.

[39] Qing Han, Kuiren Liu, Jianshe Chen, Xujun Wei, A study on the electrodeposited Ni-S alloys as hydrogen evolution reaction cathodes, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 28, Issue 11, November 2003, Pages 1207-1212.

[40] Qing Han, Jianshe Chen, Kuiren Liu, Xin Li, Xujun Wei, The heat-treatment effect of amorphous Ni-S(La) electrode on the hydrogen evolution reaction in an alkaline media, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 29, Issue 6, May 2004, Pages 597-603.

- [41] Qing Han, Kuiren Liu, Jianshe Chen, Xin Li, Xujun Wei, Study of amorphous Ni-S-Co alloy used as hydrogen evolution reaction cathode in alkaline medium, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 29, Issue 3, March 2004, Pages 243-248.
- [42] J. -Y. Huot, Hydrogen Evolution and Interface Phenomena on a Nickel Cathode in 30 w/o KOH, *J. Electrochem. Soc.* 136, 1933 (1989).
- [43] A. C. Ferreira, E. R. Gonzalez, E. A. Ticianelli, L. A. Avaca and B. Matvienko, The effect of temperature on the water electrolysis reactions on nickel and nickel-based codeposits, *Journal of Applied Electrochemistry*, Volume 18, Number 6, 894-898.
- [44] H. Vogt, R.J. Balzer, The bubble coverage of gas-evolving electrodes in stagnant electrolytes, *Electrochimica Acta*, Volume 50, Issue 10, 15 March 2005, Pages 2073-2079.
- [45] J. Eigeldinger, H. Vogt, The bubble coverage of gas-evolving electrodes in a flowing electrolyte, *Electrochimica Acta*, Volume 45, Issue 27, 1 September 2000, Pages 4449-4456.
- [46] J. Thonstad, H. Vogt, Terminating anode effects by lowering and raising the anodes – A closer look at the mechanism. In: *Light Metals 2010*. Minerals, Metals & Materials Soc., Warrendale 2010.
- [47] H. Vogt, The incremental ohmic resistance caused by bubbles adhering to an electrode. *J. Appl. Electrochem.* 13 (1983) 87-88.
- [48] H. Vogt, R.J. Balzer, The bubble coverage of gas-evolving electrodes in stagnant electrolytes, *Electrochimica Acta*, Volume 50, Issue 10, 15 March 2005, Pages 2073-2079.
- [49] Agbossou, K.; Kolhe, M.; Hamelin, J.; Bose, T.K.; , "Performance of a stand-alone renewable energy system based on energy storage as hydrogen," *Energy Conversion, IEEE Transactions on* , vol.19, no.3, pp. 633- 640, Sept. 2004.
- [50] Agbossou, K.; Kelouwani, S.; Anouar, A.; Kolhe, M.; , "Energy management of hydrogen-based stand-alone renewable energy system by using boost and buck converters," *Industry Applications Conference, 2004. 39th IAS Annual Meeting. Conference Record of the 2004 IEEE* , vol.4, no., pp. 2786- 2793 vol.4, 3-7 Oct. 2004.
- [51] Agbossou, K.; Simard, R.; Kelouwani, S.; Anouar, A.; Bose, T.K.; , "Multiphase control of a boost converter for a renewable energy system," *Electrical and Computer Engineering, 2001. Canadian Conference on* , vol.2, no., pp.1029-1034 vol.2, 2001.
- [52] <http://www.epsic.ch/branches/electronique/techn99/elnthcomp/CMPTHZENR.html>
- [53] Austin, L.G.; , "Electrode kinetics and fuel cells," *Proceedings of the IEEE* , vol.51, no.5, pp. 820- 837, May 1963.
- [54] Senjyu, T.; Hayashi, D.; Omine, E.; Yona, A.; Funabashi, T.; Sekine, H.; , "Stabilization Control for Remote Power System by Using H Decentralized Controllers," *Power Engineering Society General Meeting, 2007. IEEE* , vol., no., pp.1-8, 24-28 June 2007.
- [55] Takahashi, R.; Otsuki, Y.; Tamura, J.; Sugimasa, M.; Komura, A.; Futami, M.; Ichinose, M.; Ide, K.; , "A new wind generation system cooperatively controlled with hydrogen electrolyzer," *Electrical Machines (ICEM), 2010 XIX International Conference on* , vol., no., pp.1-6, 6-8 Sept. 2010.

- [56] Xiangjun Li; Yu-Jin Song; Soo-Bin Han; , "Study on Power Quality Control in Multiple Renewable Energy Hybrid MicroGrid System," Power Tech, 2007 IEEE Lausanne , vol., no., pp.2000-2005, 1-5 July 2007.
- [57] Barakati, S.M.; Kazerani, M.; Aplevich, J.D.; , "Maximum Power Tracking Control for a Wind Turbine System Including a Matrix Converter," Energy Conversion, IEEE Transactions on , vol.24, no.3, pp.705-713, Sept. 2009.
- [58] Liuchen Chang; Diduch, C.; , "Issues of interconnecting distributed power generators with electric grids," Electrical and Computer Engineering, 2003. IEEE CCECE 2003. Canadian Conference on , vol.1, no., pp. 675- 678 vol.1, 4-7 May 2003.
- [59] Nehrir, M.H.; Lameres, B.J.; Venkataramanan, G.; Gerez, V.; Alvarado, L.A.; , "An approach to evaluate the general performance of stand-alone wind/photovoltaic generating systems," Energy Conversion, IEEE Transactions on , vol.15, no.4, pp.433-439, Dec 2000.
- [60] Doolla, S.; Bhatti, T.S.; , "Load Frequency Control of an Isolated Small-Hydro Power Plant With Reduced Dump Load," Power Systems, IEEE Transactions on , vol.21, no.4, pp.1912-1919, Nov. 2006.
- [61] A. Houasnia, Strategie de gestion multi energie dans un systeme hybride eolien - diesel-dispositif de stockage Mémoire, Université du Québec à Trois-Rivières, 2007.
- [62] S. Kelouwani, K. Agbossou, R. Chahine, Model for energy conversion in renewable energy system with hydrogen storage, Journal of Power Sources, Volume 140, Issue 2, 2 February 2005, Pages 392-399.
- [63] Tao Zhou; Francois, B.; el Hadi Lebbal, M.; Lecoeuche, S.; , "Real-Time Emulation of a Hydrogen-Production Process for Assessment of an Active Wind-Energy Conversion System," Industrial Electronics, IEEE Transactions on , vol.56, no.3, pp.737-746, March 2009.
- [64] Connolly, D., Lund, H., Mathiesen, B.V. & Leahy, M. A review of computer tools for analysing the integration of renewable energy into various energy systems. Applied Energy 87, 1059-1082 (2010).
- [65] E. Troncoso, M. Newborough, Electrolysers for mitigating wind curtailment and producing 'green' merchant hydrogen, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 36, Issue 1. January 2011, Pages 120-134.
- [66] R.J Mantz, Hernan De Battista, Hydrogen production from idle generation capacity of wind turbines, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 33, Issue 16, August 2008, Pages 4291-4300.
- [67] M. Korpas, Christopher J. Greiner, Opportunities for hydrogen production in connection with wind power in weak grids, Renewable Energy, Volume 33, Issue 6, June 2008, Pages 1199-1208.
- [68] http://www.bergey.com/pages/excel_info
- [69] Senjyu, T.; Nakaji, T.; Uezato, K.; Funabashi, T., "A hybrid power system using alternative energy facilities in isolated island," Energy Conversion, IEEE Transactions on , vol.20, no.2, pp. 406- 414, June 2005.

Annexe A : Représentation sous forme d'une fonction de transfert de la puissance absorbée par un électrolyseur.

À partir d'une analyse qui sera faite sur la dynamique électrique de l'électrolyseur, la proposition d'une amélioration de la FT (fonction de transfert) de l'électrolyseur sera faite en utilisant les paramètres variables de caractérisation. La modélisation tient comme point de départ le modèle multi-physique de caractérisation et électrique (résultats de simulation) dans le but de calculer la puissance absorbée par l'électrolyseur en fonction des paramètres globaux. Par la suite, une analyse de la puissance absorbée en fonction de la température permet de trouver les paramètres variables qui doivent être implémentés dans cette fonction de transfert.

A.1 Définition de la fonction de transfert en fonction de la température

La figure A-1 montre l'évolution temporelle de la puissance absorbée pour une configuration d'électrolyseur donnée, à différentes températures d'opération. Si on considère la possibilité de modéliser ce comportement avec une fonction de transfert de premier ordre, les paramètres de cette fonction devront changer en fonction de la température d'opération car on suppose la pression et la concentration constantes. Il est clair que l'évolution de la tension d'opération est liée à l'électronique de puissance (en amont) de l'électrolyseur et l'état zéro de l'électrolyseur donné par sa température initiale (voir Figure A-2). Par contre, l'évolution de la puissance est un paramètre qui ne dépend que de la température dans ce cas-là.

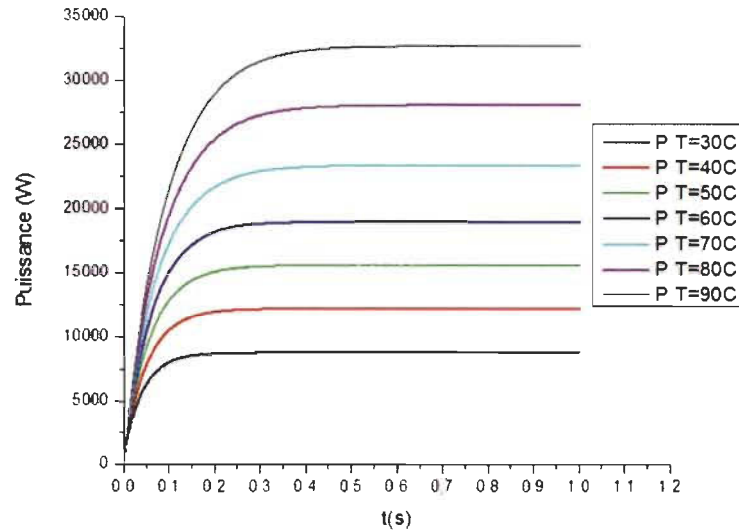


Figure A-1 Puissance d'opération de l'électrolyseur en fonction du temps pour différentes températures

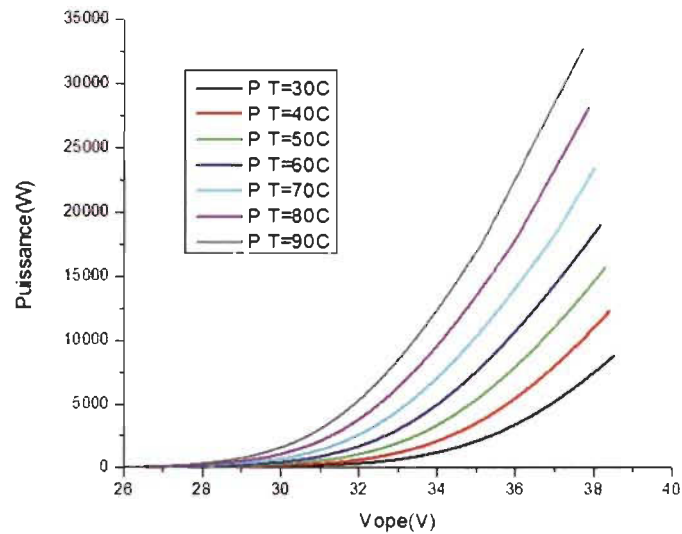


Figure A-2 Puissance d'opération de l'électrolyseur en fonction de la tension aux bornes de l'électrolyseur.

Comme il a été montré dans la figure A-1. Chaque valeur de température d'opération définit une nouvelle fonction de transfert de puissance absorbée par l'électrolyseur.

L'équation A-1 montre la proposition de la fonction de transfert à être implémentée. La $P_{disponible}$ est considérée comme la puissance qui est disponible pour être envoyée vers l'électrolyseur. La définition de la fonction de transfert est :

$$\frac{P_{e-absorbée}}{P_{e-disponible}} = \frac{K_{max}}{(\tau s + 1)} \quad (A-1)$$

Pour que la fonction de transfert puisse être programmée à l'aide de MATLAB/SIMULINK®, un traitement mathématique doit être fait afin de pouvoir modifier ses paramètres. Ces paramètres seront dépendants de la température. La fonction de transfert à paramètres variables avec une dépendance de la température est :

$$P_{e-absorbée} (\tau s + 1) = K_{max} P_{e-disponible} \quad (A-2)$$

$$P_{e-absorbée} (W) = \frac{P_{e-disponible} K_{max} - P_{e-absorbée}}{\tau s} \quad (A-3)$$

$$P_{e-absorbée} (W) = \int \frac{P_{e-disponible} K_{max} - P_{e-absorbée}}{\tau} dt \quad (A-4)$$

L'équation A-4 montrée ci-dessus décrit la quantité de puissance de l'électrolyseur sous forme d'une intégrale.

La figure A-3 montre la représentation de l'équation A-4 décrivant la fonction de transfert de l'électrolyseur.

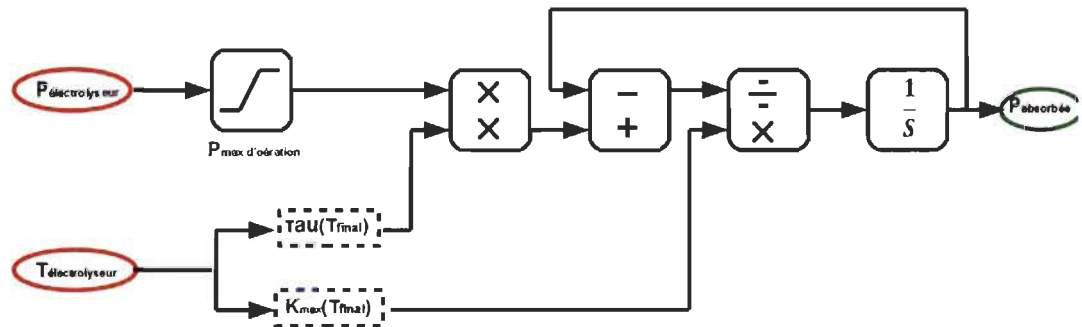


Figure A-3 Représentation schéma bloc de la fonction de transfert de puissance

Les données nécessaires pour définir les valeurs (τ et K_{max}) de la fonction de transfert sont extraites de la figure A-1 et montrées dans le tableau A-1.

Tableau A-1 Données sur la puissance de l'électrolyseur

| Température | Puissance | P/P _{max} | P _{max} *0,632 | τ |
|-------------|-----------|--------------------|-------------------------|---------|
| (C) | (W) | (%) | (W) | (s) |
| 20 | 6317.75 | 0.17952 | 3992.818 | -- |
| 30 | 8769.98 | 0.24921 | 5542.62736 | 0.03748 |
| 40 | 12260.63 | 0.3484 | 7748.71816 | 0.04795 |
| 50 | 15647.51 | 0.44464 | 9889.22632 | 0.05582 |
| 60 | 19027.43 | 0.54068 | 12025.3358 | 0.0625 |
| 70 | 23442.99 | 0.66615 | 14815.9697 | 0.07313 |
| 80 | 28140.14 | 0.79962 | 17784.5685 | 0.08375 |
| 90 | 32739.51 | 0.93032 | 20691.3703 | 0.09321 |
| 100 | 35191.74 | 1 | 22241.1797 | -- |

A.2 Définition de paramètres de la fonction de transfert en fonction de la température

Dans la figure A-4 sont montrées pour toutes les données, et la corrélation proposée en fonction de la température.

Cette corrélation est définie par l'équation A-5

$$K_{max} = 0.05688 + 0.00562T + 0.0000542256T^2 \quad (\text{A-5})$$

Dans la figure A-5 sont montrées toutes les données pour τ et la corrélation proposée en fonction de la température. Cette corrélation est définie par l'équation A-6.

$$\tau = 0.00996 + 9.14643e^{-4}T \quad (\text{A-6})$$

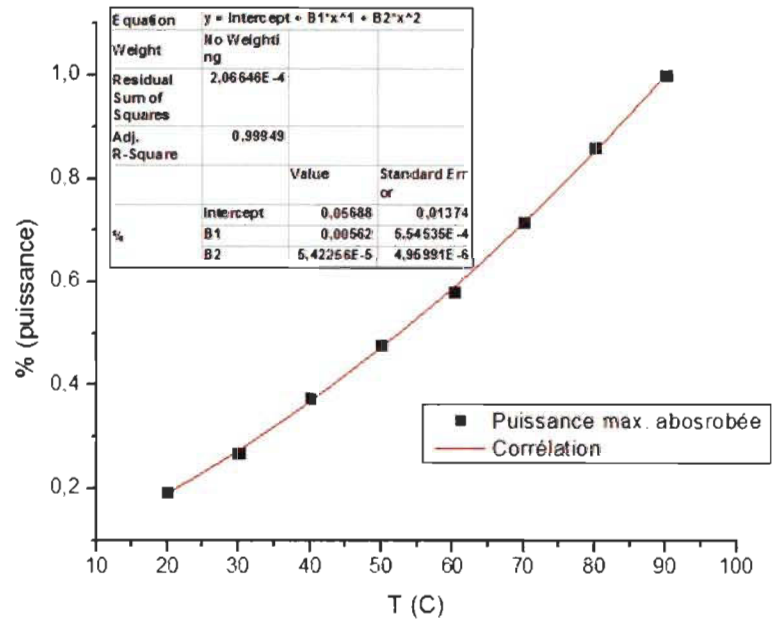


Figure A-4 Corrélation décrivant l'évolution de K_{max} en fonction de la température.

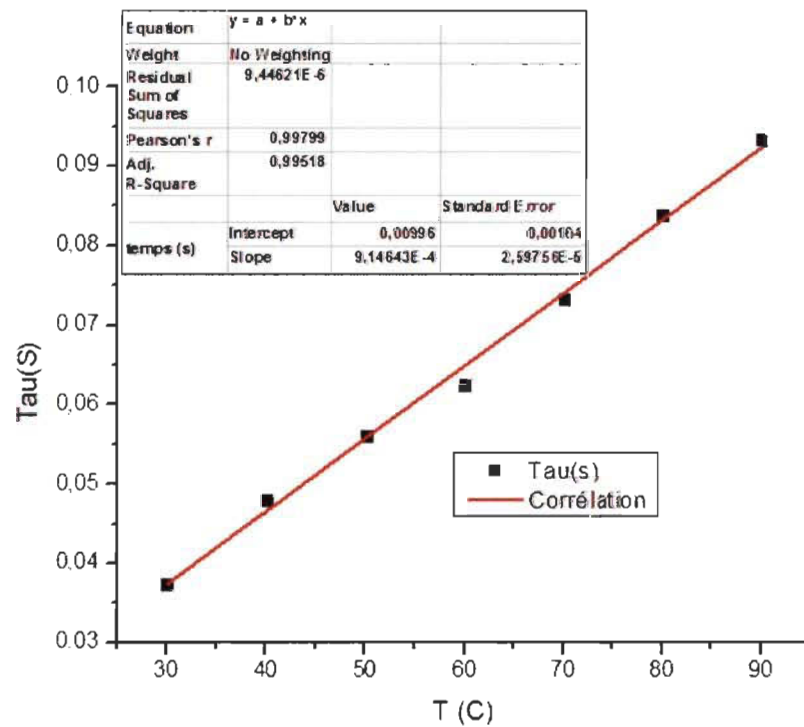


Figure A-5 Corrélation décrivant l'évolution de τ en fonction de la température